

W 3007-01 CB

NEW COLOR FORMER AND RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2000143611
Publication date: 2000-05-26
Inventor: KABASHIMA KAZUO; IWAYA TETSUO
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: **B41M5/155; B41M5/30; C07C275/40; B41M5/155; B41M5/30; C07C275/00; (IPC1-7): C07C275/40; B41M5/155; B41M5/30**
- european:
Application number: JP19990120683 19990427
Priority number(s): JP19990120683 19990427; JP19980250671 19980904

Report a data error here

Abstract of JP2000143611

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare a color former excellent in image preservability and color density, and useful for a recording material (especially a thermosensitive recording material) by including an ureaurethane compound and a colorless or light-colored dye precursor. **SOLUTION:** This color former includes (A) an ureaurethane compound and (B) a colorless or light-colored dye precursor. The ingredient A is e.g. a compound of formula I (wherein, X, Y and Z are each an aromatic compound residue, a heterocyclic compound residue or an aliphatic compound residue), a compound of formula II [wherein, α is a residue having ≥ 2 valence; (n) is ≥ 2], a compound of formula III [wherein, γ is SO₂, O, (S)_n or the like or not present; (n) is 1 or 2] or the like. The ingredient B is e.g. a triarylmethane-based compound, a diphenylmethane-based compound, a xanthene-based compound, a thiazine-based compound, a spiro-based compound or the like. The weight content ratio of (the component A/the component B) is preferably (5-1,000)%, especially preferably (20-500)%.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(書誌+要約+請求の範囲)

JP 2000-143611A

- (19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2000-143611(P2000-143611A)
 (43)【公開日】平成12年5月26日(2000. 5. 26)
 (54)【発明の名称】新規発色剤および記録材料
 (51)【国際特許分類第7版】

C07C275/40
 B41M 5/155
 5/30

【FI】

C07C275/40
 B41M 5/12 108
 5/18 108

【審査請求】未請求

【請求項の数】8

【出願形態】OL

【全頁数】37

(21)【出願番号】特願平11-120683

(22)【出願日】平成11年4月27日(1999. 4. 27)

(31)【優先権主張番号】特願平10-250671

(32)【優先日】平成10年9月4日(1998. 9. 4)

(33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】

【識別番号】0000000033

【氏名又は名称】旭化成工業株式会社

【住所又は居所】大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)【発明者】

【氏名】桃島 和夫

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】岩屋 哲郎

【住所又は居所】神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

【テーマコード(参考)】

2H026
 2H085
 4H006

【Fターム(参考)】

2H026 AA07 BB02 BB24 BB30 DD04 DD12
 2H085 AA07 BB02 BB24 BB30 DD04 DD12
 4H006 AA03 AB76 RA52 RA54 RA56

(57)【要約】

【課題】画像保存性および発色濃度に優れた発色剤、それを使用した記録材料、特に感熱記録材料を提供する。

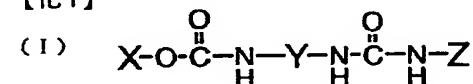
【解決手段】ウレアウレタン化合物及び、無色または淡色の染料前駆体を含有する発色剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ウレアウレタン化合物及び、無色または淡色の染料前駆体を含有する発色剤。

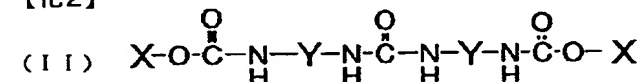
【請求項2】ウレアウレタン化合物が下記式(I)～(VI)のいずれかで示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の発色剤。

【化1】



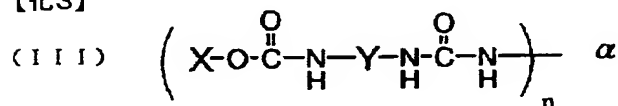
(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【化2】



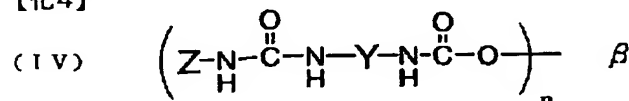
(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【化3】



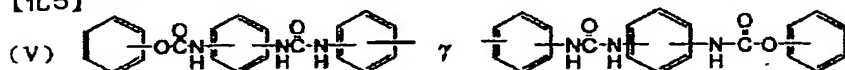
(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 α は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【化4】

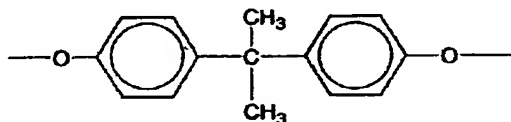
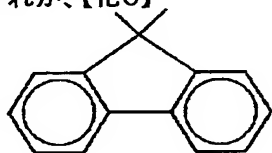


(ここにZ、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 β は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

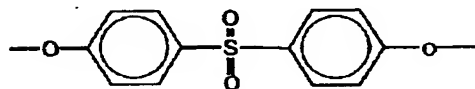
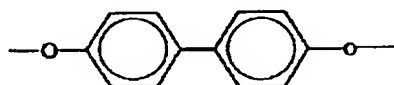
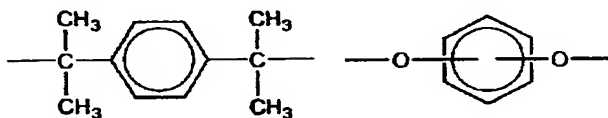
【化5】



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 γ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、式(a)のいずれか、【化6】

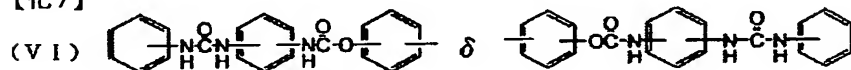


(a)



又は存在しない場合を示す。 n は1または2である。)

【化7】



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 δ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基を表し、 n は1または2である。)

【請求項3】 イソシアナート化合物を含有する請求項1～2のいずれかに記載の発色剤。

【請求項4】 イソシアナート化合物とイミノ化合物を含有する請求項1～2のいずれかに記載の発色剤。

【請求項5】 アミノ化合物を含有する請求項1～4のいずれかに記載の発色剤。

【請求項6】 酸性顔色剤を含有する請求項1～5のいずれかに記載の発色剤。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の発色剤を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料。

【請求項8】記録材料が感熱記録材料である請求項7に記載の記録材料。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発色剤およびそれを用いた記録材料に関し、特に未発色部(地肌)及び発色画像の保存安定性を向上させた発色剤、およびそれを用いた記録材料、特に感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、熱、圧力などの記録エネルギーを用いた化学的発色システムは数多く知られている。その中で、通常無色又は淡色の染料前駆体と該染料前駆体と接触して発色する顕色剤との2成分発色系からなる発色システムは古くから知られており、広く記録材料に応用されている。例えば圧力エネルギーを用いた感圧記録材料や、熱エネルギーを用いた感熱記録材料、光エネルギーを用いた感光記録材料等がある。

【0003】これまで普通紙感覚で極く一般的に用いられてきているのが圧力エネルギーを用いた感圧記録材料である。一般に感圧記録材料は、染料前駆体を適当な溶媒に溶解し、数ミクロンに乳化した後、マイクロカプセル化を行う。このマイクロカプセルを支持体上に塗布した上用紙と顕色剤を含む顕色剤層を他の支持体上に塗布した下用紙等からなり、マイクロカプセル塗布面と顕色剤塗布面とを対向させ、筆圧又は打圧等を加えることにより、マイクロカプセルが破壊し、染料前駆体を含む内包物が放出される。これが顕色剤層に転移して顕色剤と接触し、発色反応が生じることにより画像記録を得るものである。

【0004】また近年、例えば、ファクシミリ、プリンター、レコーダー、などの各種情報機器において、熱エネルギーによって記録を行う感熱記録方式が多く採用されるようになった。これらの感熱記録材料は、白色度が高い、外観、触感が普通紙に近い、発色感度等の記録適性が高い等、多くの優れた特性を備えており、また感熱記録は、装置が小型、メンテナンスフリー、騒音の発生がないことなどの利点があり、計測用記録計、ファクシミリ、プリンター、コンピューターの端末機、ラベル、乗車券等の自動券売機など広範囲の分野に用途を拡大してきた。これら記録方式の主流は、ともに、2成分発色剤を含有する発色層を支持体上に設けてなる記録シートを用い、これに記録エネルギーとして熱を感熱ヘッド、ホットスタンプ、レーザー光等により加えることにより、記録シート上で感熱剤成分を相互に接触させ、発色記録する方法である。中でも、発色剤として、無色又は淡色の電子供与性染料前駆体(特にロイコ染料)とフェノール性化合物のような酸性顕色剤を用いるものが多い。これらロイコ染料を用いた記録シートは、例えば、クリスタルバイオレットラクトンと4,4'-イソプロピリデンジフェノール(ビスフェノールA)を感熱剤とする感熱紙(米国特許第3539375号公報など参照)等で代表される。

【0005】これらに用いられる染料前駆体及び顕色剤はそれぞれ電子供与性化合物及び電子受容性化合物が主として一般にもちいられている。これは、該電子供与性化合物である染料前駆体の反応性が高く、電子受容性化合物である顕色剤と接触することにより、瞬間的に濃度の高い発色画像が得られること、また白色に近い外観が得られ、赤色、橙色、黄色、緑色、青色、黒色等各種の発色色相を得ることができる等々の優れた特性をもっているためである。しかしながら、その反面、得られた発色画像は耐薬品性が劣ることから、プラスチックシートや消しゴムに含まれる可塑剤あるいは食品や化粧品に含まれる薬品に接触して、記録が容易に消失したり、また、記録部分の耐光性が劣ることから、比較的短期間の日光暴露で記録が退色したり、さらには消失するなど、記録の保存安定性に劣るという欠点を有し、この欠点の故に、その用途に一定の制約を受けているのが現状であり、その改良が強く望まれている。

【0006】また近年ビスフェノールAを代表とするフェノール性化合物は環境ホルモンの問題から使用が懸念されており、非フェノール系の顕色剤が要望されている。既にこの様な要望に対して保存性の良い記録画像が得られる記録材料として、例えば特開昭59-115887号公報、及び米国特許第4521793号公報には、芳香族イソシアナート化合物とイミノ化合物からなる発色剤の組合せからなる記録材料が開示されている。

【0007】該公報では、熱、圧力、光等の記録エネルギーを加えることにより、2種の発色剤を接触し反応させることで各種記録材料を例示している。又、発色剤を適宜選択することにより、赤、橙、黄、茶、褐色等の各種の色を発色することができると記載している。しかしながら、現在広く用いられている記録材料において特に黒発色が要望されている中で、該公報ではその知見を得ることが出来ない。

【0008】また、非フェノール系顕色剤を用いた感熱記録材料として特開平8-2111号公報、特開平8-2112号公報には、無色又は淡色の染料前駆体とウレア化合物を含有する発色層を有する感熱記録体が開示されているが、発色濃度が低く保存性も不十分であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、画像保存性および発色濃度に優れた発色剤、それを使用した記録材料、特に感熱記録材料を提供することを課題とする。

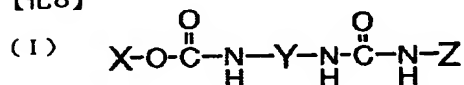
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、各種発色剤化合物の鋭意合成研究の結果、特定の化合物が染料前駆体との組み合わせで驚くべき優れた性能を発現することを見だし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下のとおりである。

【0011】発明の第1は、ウレアウレタン化合物及び、無色または淡色の染料前駆体を含有する発色剤である。発明の第2は、ウレアウレタン化合物が下記式(I)～(VI)のいずれかで示される化合物である発明の第1に記載の発色剤である。

【0012】

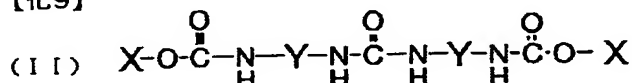
【化8】



(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0013】

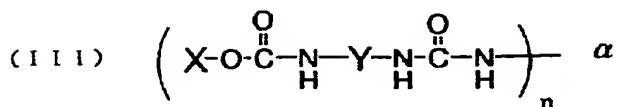
【化9】



(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0014】

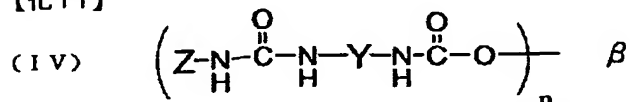
【化10】



(ここにX、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 α は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0015】

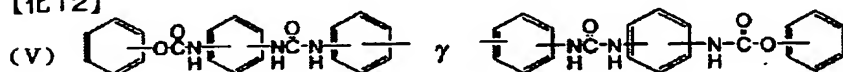
【化11】



(ここにZ、Yは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。 β は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

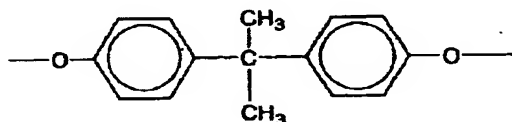
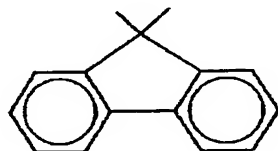
【0016】

【化12】

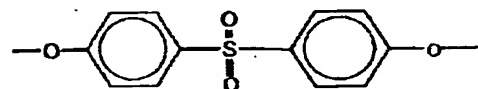
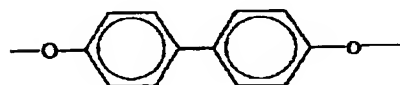
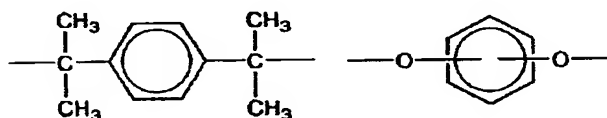


(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 γ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、式(a)のいずれか、【0017】

【化13】



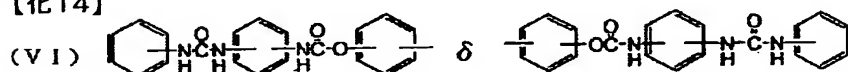
(a)



又は存在しない場合を示す。 n は1または2である。)

【0018】

【化14】



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 δ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基を表し、 n は1または2である。)

発明の第3は、イソシアナート化合物を含有する発明の第1～2のいずれかに記載の発色剤である。

【0019】発明の第4は、イソシアナート化合物とイミノ化合物を含有する発明の第1～2のいずれかに記載の発色剤である。発明の第5は、アミノ化合物を含有する発明の第1～4のいずれかに記載の発色剤である。発明の第6は、酸性顕色剤を含有する発明の第1～5のいずれかに記載の発色剤である。

【0020】発明の第7は、発明の第1～6のいずれかに記載の発色剤を含有する発色層を支持体上に設けた記録材料である。発明の第8は、記録材料が感熱記録材料であることを特徴とする発明の第7に記載の記録材料である。以下、本

発明について詳細に説明を行う。

【0021】本発明に係わるウレアウレタン化合物とは、分子中にウレア基(-NHCONH-基)とウレタン基(-NHCOO-基)がそれぞれ少なくとも1以上存在する化合物を言う。これまでウレア基を持った化合物が顕色作用を示すことは知られていたが、発色濃度が低く保存性も低く実用的でなかった。ところが驚くべきことにウレア基とウレタン基が1分子中に同時に存在するウレアウレタン化合物は、無色または淡色の料前駆体の優れた顕色剤となり、両者を含有する発色剤及びそれをを用いた記録材料は発色濃度も高く、保存性にも優れている。

【0022】本発明に係わるウレアウレタン化合物は、分子中にウレア基(-NHCONH-基)とウレタン基(-NHCOO-基)が存在すればどのような化合物でもよいが、芳香族化合物又は複素環化合物であることが好ましい。更に好ましくは分子中にウレア基(-NHCONH-基)とウレタン基(-NHCOO-基)の他にスルホン基(-SO₂-基)またはアニリド基(-NHCO-基)がウレア基に直接結合せずに存在することが望ましい。

【0023】本発明に係わるウレアウレタン化合物の合成方法は、ウレア基(-NHCONH-基)とウレタン基(-NHCOO-基)ができる方法であれば特に制限はないが、イソシアナート化合物とOH基含有化合物及びアミン化合物との反応で作る方法が容易で好ましい。すなわち、本発明に係わるウレアウレタン化合物は、少なくとも2つ以上のイソシアナート基を持つイソシアナートを出発物質として、そのイソシアナートの少なくとも1つのイソシアナート基を残してイソシアナート基とOH基含有化合物を反応させてウレタン基を形成させ、次に残ったイソシアナート基とアミン化合物を反応させてウレア基を形成させることができる。また、まずイソシアナート基とアミン化合物を反応させてウレア基を形成させ、次に残ったイソシアナート基とOH基含有化合物を反応させてウレタン基を形成させてもよい。

【0024】出発物質のイソシアナートはイソシアナート基を2つ以上持つものであれば他に特に制限はないが、例えばパラフェニレンジイソシアナート、2, 5-ジメチルキシベンゼン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4-トルエンジイソシアナート、2, 6-トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、ジアニジレンジイソシアナート、9-エチルカルバゾール-3, 6-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリス(4-フェニルイソシアナート)チオフォスフェート、4, 4', 4''-トリイソシアナート-2, 5-ジメチルトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリイソシアナートトリフェニルアミン、メタキシレンジイソシアナート、リンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ダイマー酸ジイソシアナート、イソプロピリデンビス-4-シクロヘキシルイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、メチルシクロヘキサジイソシアナート、等があげられる。

【0025】またジイソシアナートの2量体例えばトルエンジイソシアナートの2量体であるN, N'(4, 4'-ジメチル3, 3'-ジフェニルジイソシアナート)ウレトジオン(商品名デスモジュールTT)や3量体例えば4, 4', 4''-トリメチル3, 3', 3''-トリイソシアナート2, 4, 6-トリフェニルシアヌレート等でもよい。またトルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の水アダクトイソシアナート例えば1, 3-ビス(3-イソシアナート-4-メチルフェニル)ウレアやポリオールアダクト例えばトルエンジイソシアナートのトリメチロールプロパンアダクト(商品名デスモジュールL)やアミンアダクト等でもよい。また特願平8-225445号明細書及び特願平8-250623号明細書に記載のイソシアナート化合物及びイソシアナートアダクト化合物の内イソシアナート基が2以上存在するものでもよい。

【0026】とくに好ましい例としてトルエンジイソシアナートをあげることができる。トルエンジイソシアナートは2, 4-トルエンジイソシアナートが好ましいが、この他に2, 4-トルエンジイソシアナートと2, 6-トルエンジイソシアナートの混合物が一般に市販されており、安価に入手することが可能であるがこれでもよい。これらのトルエンジイソシアナート異性体混合物は常温で液体である。

【0027】ウレアウレタン化合物の出発物質であるイソシアナートと反応させウレア基を形成させるアミン化合物としては、アミノ基を有する化合物であれば何でもよいが例えばアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニジン、p-アニジン、p-フェネチジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2, 4-ジメチルアニリン、2, 5-ジメチルアニリン、3, 4-ジメチルアニリン、p-アミノアセトアニリド、p-アミノ安息香酸、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2, 3-キシリジン、2, 4-キシリジン、3, 4-キシリジン、2, 6-キシリジン、4-アミノベンゾニトリル、アントラニル酸、p-クレジン、2, 5-ジクロロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、3, 4-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 4, 5-トリクロロアニリン、α-ナフチルアミン、アミノアントラセン、o-エチルアニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、N, N-ジグリシジルアニリン、N, N-ジグリシジル-o-トルイジン、アセト酢酸アニライド、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノクロロベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2-クロロ-p-フェニレンジアミン、ジアニジン、p-アミノ安息香酸メチル、p-アミノ安息香酸エチル、p-アミノ安息香酸-n-プロピル、p-アミノ安息香酸-iso-プロピル、p-アミノ安息香酸ブチル、p-アミノ安息香酸ドデシル、p-アミノ安息香酸ベンジル、o-アミノベンゾフェノン、m-アミノアセトフェノン、p-アミノアセトフェノン、【0028】m-アミノベンズアミド、o-アミノベンズアミド、p-アミノベンズアミド、p-アミノ-N-メチルベンズアミド、3-アミノ-4-メチルベンズアミド、3-アミノ-4-メチルキシベンズアミド、3-アミノ-4-クロロベンズアミド、p-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、p-[N-(4-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、p-[N-(4-アミノフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-メチル-3'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、5-アセチルアミノ-2-メチルアニリン、4-アセチルアミノアニリン、4-(N-メチル-N-アセチルアミノ)アニリン、2, 5-ジエトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2, 5-ジメトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2-メトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)-5-メチルアニリン、4-スルファモイルアニリン、3-スルファモイルアニリン、2-(N-エチル-N-フェニルアミノスルホニル)アニリン、4-ジメチルアミノスルホニルアニリン、4-ジエチルアミノスルホニルアニリン、

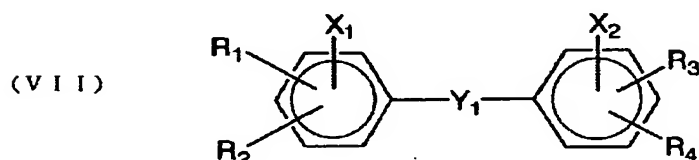
【0029】スルファチアゾール、4-アミノジフェニルスルホン、2-クロロ-5-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-N, N-ジエチルスルファモイルアニリン、2, 5-ジメトキシ-4-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-ベンジルスルホニルアニリン、2-フェノキシスルホニルアニリン、2-(2'-クロロフェノキシ)スルホニルアニリン、3-アニリノスルホニル-4-メチルアニリン、ビス[4-(m-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-メチル-4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、オルソトリジンスルホン、2, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、【0030】4, 4'-チオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニル

ルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノ-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 4'-ジアミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルジベンジル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、【0031】4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン、3, 3', 4, 4'-テトラアミノベンゾフェノン、3-アミノベンゾニトリル、4-フェノキシアニリン、3-フェノキシアニリン、4, 4'-メチレンビス-O-トルイジン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)-ビス-(2, 6-キシリジン)、o-クロロ-p-ニトロアニリン、o-ニトロ-p-クロロアニリン、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-クロロ-2-ニトロアニリン、2-アミノ-4-クロロフェノール、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、m-ニトロ-p-トルイジン、2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル、メオール、2, 4-ジアミノフェノール、p-ヒドロキシフェニルグリシジン、N-(β-ヒドロキシエチル)-o-アミノフェノール硫酸塩、スルファニル酸、メタニル酸、4B酸、C酸、2B酸、【0032】p-フルオロアニリン、o-フルオロアニリン、3-クロロ-4-フルオロアニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、m-アミノベンゾトリフルオライド、m-トルイレンジアミン、2-アミノチオフェノール、2-アミノ-3-ブromo-5-ニトロベンゾニトリル、ジフェニルアミン、p-アミノジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、ジアニジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、4, 4'-ジアミノスチルベン-2, 2'-ジスルホン酸、ベンジルエチルアニリン、1, 8-ナフタレンジアミン、ナフチオン酸ソーダ、トピラス酸、H酸、J酸、フェニルJ酸、1, 4-ジアミノアントラキノン、1, 4-ジアミノ-2, 3-ジクロロアントラキノン等の芳香族アミン類、【0033】さらに3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、α-アミノ-ε-カプロラクタム、アセトグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1)]エチル-S-トリアジン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 3, 5-トリアミノピリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン等の複素環化合物アミン類、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ステアリルアミン、アリルアミン、ジアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エタノールアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、t-ブチルアミン、プロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、【0034】メチルヒドラジン、1-メチルブチルアミン、メタンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、シクロヘキサンメチルアミン、シクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-ブromoエチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシメチルアミン、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノブタノール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、1, 3-ジアミノ-2-ヒドロキシプロパン、2-アミノエタンチオール等の脂肪族アミン類、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸・1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノール・β, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンジエタノール縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸・2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノール・β, β, β', β'-テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンジエタノール縮合物、ポリ[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2, 4-ビス[N-ブチル-N-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジエニル)エステルなどのヒンダードアミン化合物などが挙げられる。

【0035】さらに上記アミン化合物の中でも特に下記式(VII)の如き少なくとも1個のアミノ基を有するアニリン誘導体であることが好ましい。

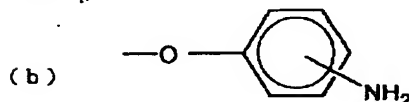
【0036】

【化15】



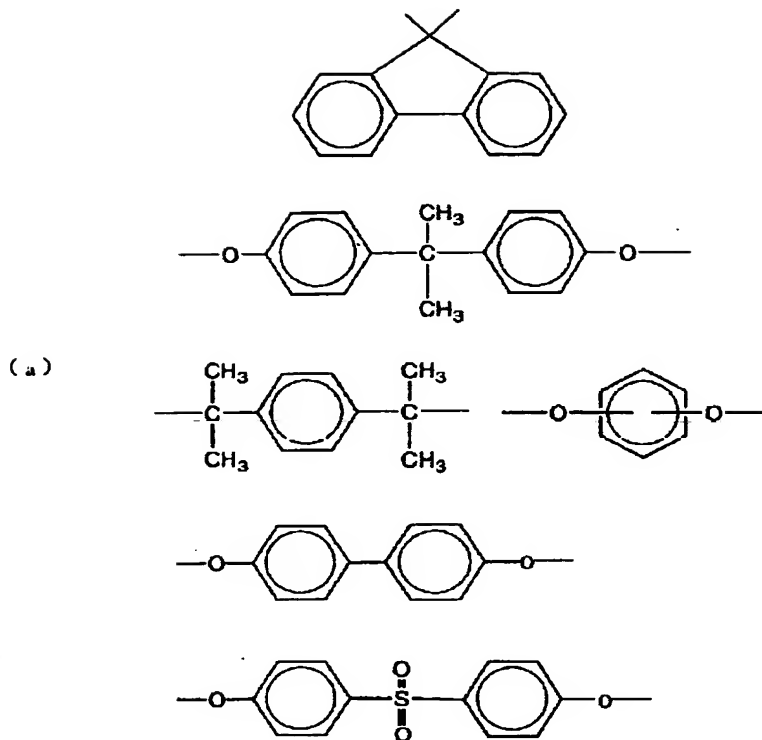
(式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、アルコシキ基またはアミノ基を表し、X₁およびX₂はアミノ基または式(b)を表し、【0037】

【化16】



Y₁は-SO₂-, -O-, -(S)_n-, -(CH₂)_n-, -CO-, -CONH-, 式(a)のいずれか、【0038】

【化17】



または存在しない場合を示す。nは1または2である。）

またイソシアナートと反応させウレタン基を形成させるOH基含有化合物としてはOH基を有する化合物であれば何でもよいが、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、レゾルシン、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-アリルフェノール、4-インドノール、チモール、2-ナフトール、p-ニトロフェノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、カテコール、3-メチルカテコール、3-メトキシカテコール、ピロガロール、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、4-フェニルフェノール、p, p'-ビフェノール、4-クミルフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(2-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、【0039】ビス(2-メチル-3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、ビス(4-(2-ヒドロキシ)フェニル)スルホン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、サリチル酸フェニル、サリチルアニリド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ペンチル、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリル、没食子酸メチル、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなどを挙げることができる。

【0040】またサリチル酸誘導体としては4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクタンイルオキシサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタンイルオキシカルボニルアミノサリチル酸等のフェノール類があげられる。(ただし、これらのフェノール類にはアミノ基を有するものは好ましくない。アミノ基が共存するとOH基よりもイソシアナート基との反応性が高いのでアミノ基が先に反応し、目的とする化合物を得ることが困難な場合がある。)またメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、イソプロパノール、2-ペンタノール、3-ヘキサノール、tert-ブタノール、tert-アミルアルコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、アリルアルコール、2-メチル-2-プロペン-1-オール、ベンジルアルコール、4-ビリジンメタノール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロヘキシルメタノール、シクロペンタノール、2-クロロエタノール、1-クロロ-3-ヒドロキシプロパン、グリセリン、グリセロール等のアルコール類、【0041】ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、アジペート系ポリオール、エポキシ変成ポリオール、ポリエーテルエステルポリオールポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、フェノール系ポリオール、アミン変成ポリオール等のポリエーテル系ポリオール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 9-ノナンジオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリヒドロキシポリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、リン酸、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油系ポリオール、ポリマーポリオール、メチルペンタンジオール、含ハロゲンポリオール、含リンポリオール、エチレンジアミン、α-メチルグルコシド、ソルビトール、シュクロース等のポリオール類があげられる。

【0042】本発明に係わる式(I)のウレタウレタン化合物は製法に限定はないが例えば一般式(VIII)のOH基含有化合物と一般式(IX)のイソシアナート化合物及び一般式(X)のアミン化合物を、例えば下記反応式(A)にしたがって反応させる

ことにより得ることができる。

【0043】

【化18】

(VII)



【0044】

【化19】

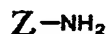
(IX)



【0045】

【化20】

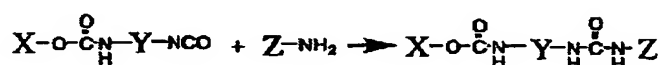
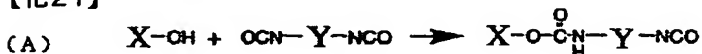
(X)



(ここにX、Y、Zは、芳香族化合物残基または複素環化合物残基または脂肪族化合物残基を表す。また、各残基は置換基を有していても良い。)

【0046】

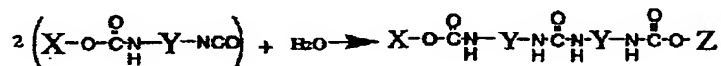
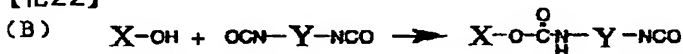
【化21】



本発明に係わる式(II)のウレアウレタン化合物は、製法に限定はないが例えば一般式(VIII)のOH基含有化合物と一般式(IX)のイソシアナート化合物及び水を、例えば下記反応式(B)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0047】

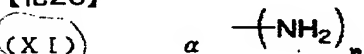
【化22】



本発明に係わる式(III)のウレアウレタン化合物は、製法に限定はないが例えば一般式(VIII)のOH基含有化合物と一般式(IX)のイソシアナート化合物及び一般式(XI)のアミン化合物を、例えば下記反応式(C)または(D)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0048】

【化23】

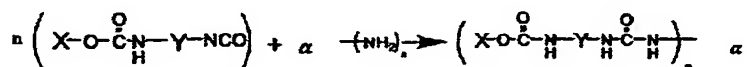
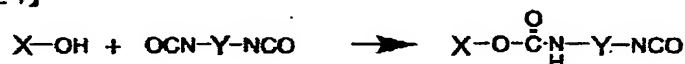


(ここに α は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。)

【0049】

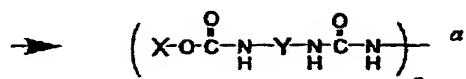
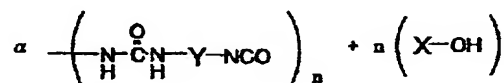
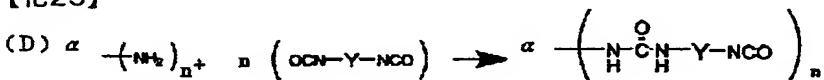
【化24】

(C)



【0050】

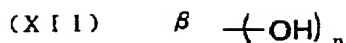
【化25】



本発明に係わる式(IV)のウレアウレタン化合物は、製法に限定はないが例えば一般式(X)のアミン化合物と一般式(I)のイソシアナート化合物及び一般式(XII)のOH基含有化合物を、例えば下記反応式(E)または(F)にしたがって反応させることにより得ることができる。

【0051】

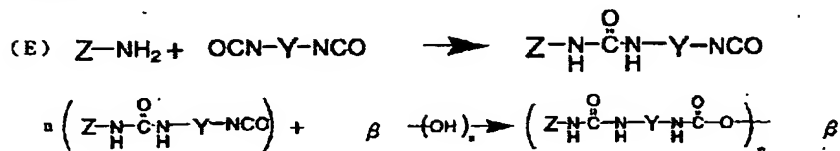
【化26】



(ここに β は2価以上の価数を有する残基を表し、 n は2以上の整数を表す。)

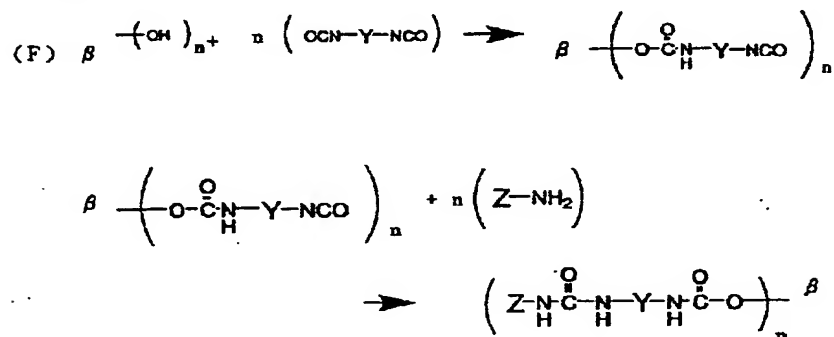
[0052]

[化27]



[0053]

[化28]



上記式(I)~(IV)で表されるウレアウレタン化合物を合成するとき用いることができる一般式(VIII)~(XII)の化合物についてさらに詳しく述べる。一般式(VIII)で表されるOH基含有化合物としてはOH基を一つ以上持つ化合物であれば特に制限はないが、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、レゾルシン、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-アリルフェノール、4-インダノール、チモール、2-ナフトール、p-ニトロフェノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシフェニルスルホン、サリチル酸フェニル、サリチルアニリド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ペンチル、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなどを挙げることができる。

[0054]またサリチル酸誘導体としては4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクタンイルオキシサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタンイルオキシカルボニルアミノサリチル酸等のモノフェノール類があげられる。また2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、カテコール、3-メチルカテコール、3-メトキシカテコール、ピロガロール、ハイドロキノ、メチルハイドロキノ、4-フェニルフェノール、4, 4'-ビフェノール、4-クミルフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、ビス(2-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-3-tert. -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド等のジフェノール類があげられる。

[0055](ただし、これらのフェノール類にはアミノ基を有するものは好ましくない。アミノ基が共存するとOH基よりもイソシアナート基との反応性が高いのでアミノ基が先に反応し、目的とする化合物を得ることが困難な場合がある。)またメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、イソプロパノール、2-ペンタノール、3-ヘキサノール、tert-ブタノール、tert-アミルアルコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、アリルアルコール、2-メチル-2-プロペン-1-オール、ベンジルアルコール、4-ピリジンメタノール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール、シクロペンタノール、2-クロロエタノール、1-クロロ-3-ヒドロキシプロパン、グリセリン、グリセロール等のモノアルコール類があげられる。またポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、アジベート系ポリオール、エポキシ変成ポリオール、ポリエーテルエステルポリオールポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、フェノール系ポリオール、アミン変成ポリオール等のポリエーテル系ポリオール類、[0056]エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 9-ノナンジオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリヒドロキシポリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、リン酸、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油系ポリオール、ポリマーポリオール、メチルペンタンジオール、含ハロゲンポリオール、含リンポリオール、エチレンジアミン、 α -メチルグルコ

シド、ソルビトール、シュクロース等のポリオール類でもよい。これらのうち、好ましくはモノフェノール類が用いられる。
 【0057】また一般式(IX)のイソシアナート化合物としてはイソシアナート基を2つ以上持つものであれば他に特に制限はないが、例えばパラフェニレンジイソシアナート、2, 5-ジメトキシベンゼン-1, 4-ジイソシアナート、2, 4-トルエンジイソシアナート、2, 6-トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、オトリジンジイソシアナート、1, 5-ナフチレンジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、9-エチルカルバゾール-3, 6-ジイソシアナート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、4, 4', 4''-トリイソシアナートトリフェニルアミン、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリス(4-フェニルイソシアナート)チオフォスフェート、4, 4', 4''-トリイソシアナート-2, 5-ジメトキシトリフェニルアミン、4, 4', 4''-トリイソシアナートトリフェニルアミン、【0058】メタキシリレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、等があげられる。またジイソシアナートの2量体例えばトルエンジイソシアナートの2量体であるN, N'(4, 4'-ジメチル-3, 3'-ジフェニルジイソシアナート)ウレトジオン(商品名デスモジュールTT)や3量体例えば4, 4', 4''-トリメチル-3, 3', 3''-トリイソシアナート2, 4, 6-トリフェニルシアヌレート等でもよい。またトルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の水アダクトイソシアナート例えば1, 3-ビス(3イソシアナート-4-メチルフェニル)ウレアやポリオールアダクト例えばトルエンジイソシアナートのトリメチロールプロパンアダクト(商品名デスモジュールL)やアミンアダクト体等でもよい。また特願平8-225445及び特願平8-250623の明細書に記載のイソシアナート化合物及びイソシアナートアダクト体化合物の内イソシアナート基が2以上存在するものでもよい。とくに好ましい例としてトルエンジイソシアナートをあげることができる。

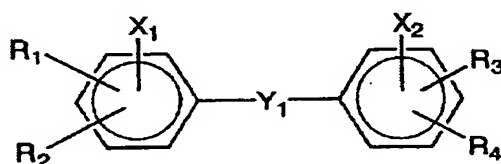
【0059】また一般式(X)のアミン化合物としてはアミノ基を一つ以上持つ化合物であれば他に特に制限はないが例えばアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニシジン、p-アニシジン、p-フェネチジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、2, 4-ジメトキシアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、3, 4-ジメトキシアニリン、p-アミノアセトアニリド、p-アミノ安息香酸、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、2, 3-キシリジン、2, 4-キシリジン、3, 4-キシリジン、2, 6-キシリジン、4-アミノベンゾニトリル、アントラニル酸、p-クレシジン、2, 5-ジクロロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、3, 4-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 4, 5-トリクロロアニリン、 α -ナフチルアミン、アミノアントラセン、o-エチルアニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N-ブチルアニリン、【0060】p-アミノ安息香酸メチル、p-アミノ安息香酸エチル、p-アミノ安息香酸-n-プロピル、p-アミノ安息香酸-iso-プロピル、p-アミノ安息香酸ブチル、p-アミノ安息香酸ドデシル、p-アミノ安息香酸ベンジル、o-アミノベンゾフェノン、m-アミノアセトフェノン、p-アミノアセトフェノン、m-アミノベンズアミド、o-アミノベンズアミド、p-アミノベンズアミド、p-アミノ-N-メチルベンズアミド、3-アミノ-4-メチルベンズアミド、3-アミノ-4-メトキシベンズアミド、3-アミノ-4-クロロベンズアミド、p-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、p-[N-(4-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、p-[N-(4-アミノフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-メチル-3'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン、4-アセチルアミノアニリン、4-(N-メチル-N-アセチルアミノ)アニリン、2, 5-ジエトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2, 5-ジメトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2-メトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)-5-メチルアニリン、4-スルファモイルアニリン、3-スルファモイルアニリン、2-(N-エチル-N-フェニルアミノスルホン)アニリン、4-ジメチルアミノスルホンアニリン、4-ジエチルアミノスルホンアニリン、【0061】スルファチアゾール、4-アミノジフェニルスルホン、2-クロロ-5-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-N, N-ジエチルスルファモイルアニリン、2, 5-ジメトキシ-4-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-ベンジルスルホンアニリン、2-フェノキシスルホンアニリン、2-(2'-クロロフェノキシ)スルホンアニリン、3-アニリノスルホン-4-メチルアニリン、o-クロロ-p-ニトロアニリン、o-ニトロ-p-クロロアニリン、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-クロロ-2-ニトロアニリン、2-アミノ-4-クロロフェノール、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、m-ニトロ-p-トルイジン、2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル、スルファニル酸、メタニル酸、4B酸、C酸、2B酸、p-フルオロアニリン、o-フルオロアニリン、3-クロロ-4-フルオロアニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、m-アミノベンゾトリフルオライド、2-アミノ-3-プロモ-5-ニトロベンゾニトリル等の芳香族モノアミン類、【0062】4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノクロロベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、ジアニシジン、ビス[4-(m-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-メチル-4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、オルソトリジンスルホン、2, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジチオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、【0063】ビス(3-アミノ-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジアミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルジベンジル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、ジアニシジン、3, 3'-ジクロロベンジン、等の芳香族ジアミン類などが挙げられる。
 【0064】さらに3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、 α -アミノ- ϵ -カプロラクタム、アセトグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル(1)]エチル-S-トリアジン、2, 3-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、2, 3, 5-トリアミノピリジン、1-アミノ-4-メチルピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、N-(3-アミノプロピル)モルホリン等の複素環化合物アミン類、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジェチルアミン、ステアリルアミン、ジアルルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エタノールアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジェチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、t-ブチルアミン、プロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(ジメチルアミノ)プロピルアミン、3-メトキシプロピルアミン、メチルヒドラジン、1-メチルブチルアミン、メタンジアミン、1, 4-ジアミノブタン、シクロヘキサンメチルアミン、シクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン、2-プロ

族アミン類等が挙げられる。これらのうち、好ましくは芳香族セコニン類が用いられる。

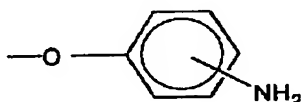
【0065】また一般式(XI)のアミン化合物としてはアミノ基を2つ以上持つ化合物であれば特に制限はないが例えば4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノクロロベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、ジアニシジン、ビス[4-(m-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-メチル-4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、オルソトリジンスルホン、2, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、

【0066】4, 4'-チオジアニリン、2, 2' ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノ-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 4'-ジアミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルジベンジル、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、ジアニシジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、トリジンベース、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等の芳香族アミン類などが挙げられる。さらに上記アミン化合物の中でも特に下記式(VII)の如き少なくとも2個のアミノ基を有するアニリン誘導体であることが好ましい。

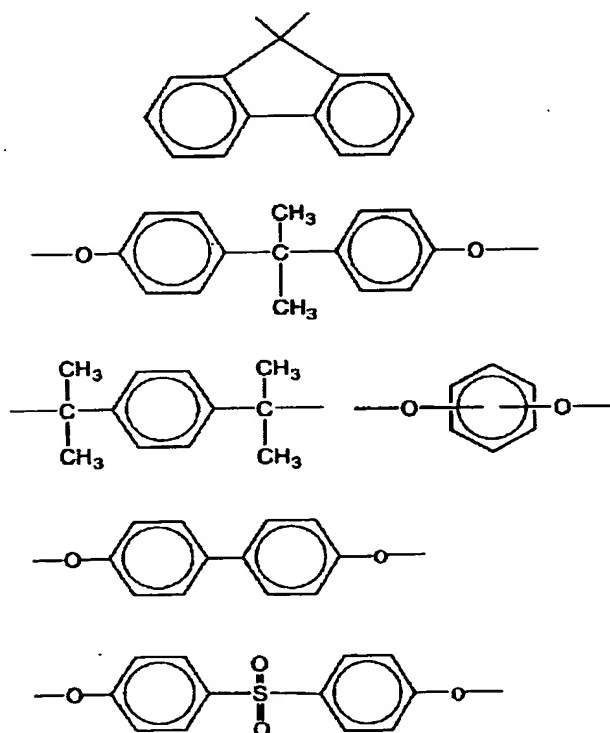
(V I I)



【化30】



【化31】



02/12/09 11:0

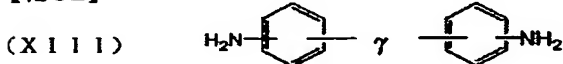
また一般式(XII)のOH基含有化合物としてはOH基を2つ以上持つ化合物であれば特に制限はないが例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、カテコール、3-メチルカテコール、3-メトキシカテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、p, p'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、ビス(2-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-3-tert. -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド等のフェノール類があげられる。(ただし、これらのフェノール類にはアミノ基を有するものは好ましくない。アミノ基が共存するとOH基よりもイソシアナート基との反応性が高いのでアミノ基が先に反応し、目的とする化合物を得ることが困難な場合がある。)

【0070】またポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、アジペート系ポリオール、エポキシ変成ポリオール、ポリエーテルエステルポリオールポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、フェノール系ポリオール、アミン変成ポリオール等のポリエーテル系ポリオール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-プロパンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 6-ヘキサングリコール、1, 9-ノナンジオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリヒドロキシポリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、リン酸、ネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトール、ヒマシ油系ポリオール、ポリマーポリオール、メチルペンタンジオール、含ハロゲンポリオール、含リンポリオール、エチレンジアミン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、シュクロース等のポリオール類があげられる。

【0071】本発明に係わる式(V)のウレアウレタン化合物は、製法に限定はないが例えばモノフェノール化合物とジイソシアナートフェニル化合物及び一般式(XIII)のジアミン化合物を、例えば下記反応式(G)または(H)にしたがって反応させることにより得ることができる。

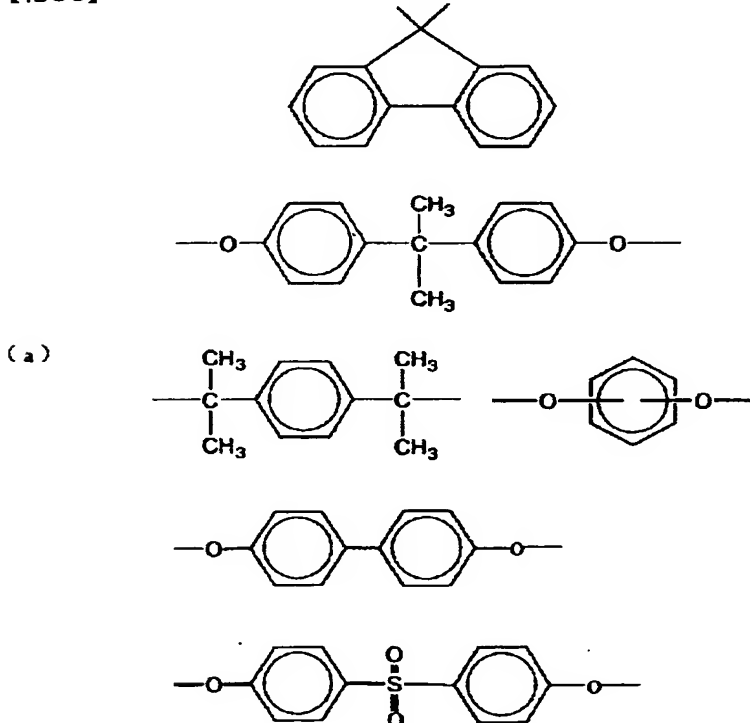
【0072】

【化32】



(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。rは $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、式(a)のいずれか、【0073】

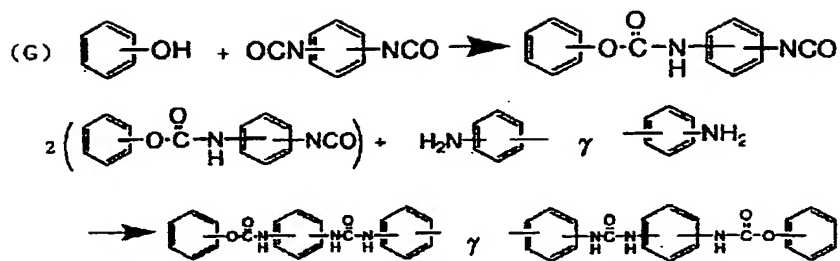
【化33】



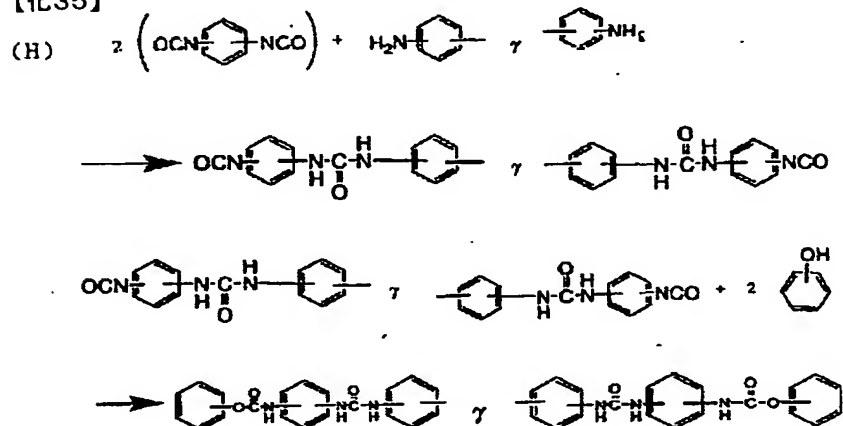
又は存在しない場合を示す。nは1または2である。)

【0074】

【化34】



[0075]
[化35]



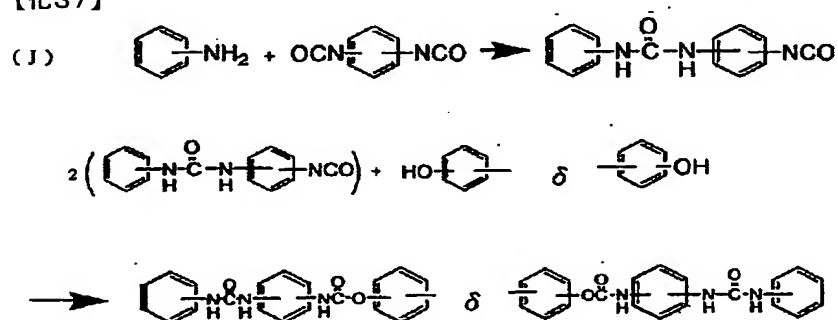
本発明に係わる式(VI)のウレアウレタン化合物は、製法に限定はないが例えばアニリン誘導体とジイソシアナートフェニル化合物及び一般式(XIV)のジヒドロキシ化合物を、例えば下記反応式(J)または(K)にしたがって反応させることにより得ることができる。

[0076]
[化36]

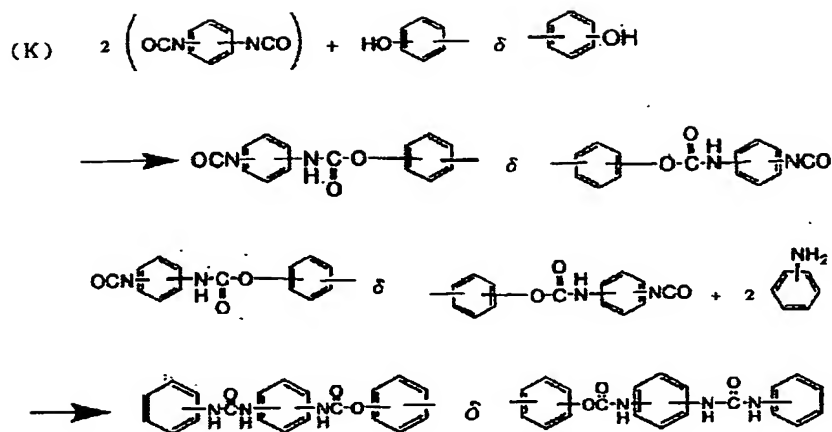


(ここにベンゼン環の水素原子は芳香族化合物残基又は脂肪族化合物残基又は複素環化合物残基により置換されていても良い。また、各残基は置換基を有していても良い。 δ は $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-(\text{S})_n-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CH}(\text{COOR}_1)-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CR}_2\text{R}_3-$ のいずれか又は存在しない場合を示す。 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基を表し、 n は1または2である。)

[0077]
[化37]



[0078]
[化38]



本発明に係わる式(V)及び(VI)のウレアウレタン化合物を合成するときに用いることができる化合物について以下で詳しく説明する。式(V)の化合物を合成する時に用いることができるモノフェノール化合物としては、ベンゼン環に一つOH基が存在する化合物であれば特に制限はないが、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、p-エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、レゾルシン、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、2-シクロヘキシルフェノール、2-アリルフェノール、4-インダノール、チモール、2-ナフトール、p-ニトロフェノール、o-クロロフェノール、p-クロロフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、サリチル酸フェニル、サリチルアニリド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1,2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1,5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ベンチル、1,6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-メトキシフェノール、4-(ベンジルオキシ)フェノール、4-ヒドロキシベンズアルデヒドなどを挙げることができる。

【0079】またサリチル酸誘導体としては4-*n*-オクチルオキシサリチル酸、4-*n*-ブチルオキシサリチル酸、4-*n*-ペンチルオキシサリチル酸、4-*n*-ヘキシルオキシサリチル酸、4-*n*-ヘプタシルオキシサリチル酸、4-*n*-オクタシルオキシサリチル酸、3-*n*-オクタノイルオキシサリチル酸、4-*n*-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-*n*-オクタノイルオキシカルボニルアミノサリチル酸等のフェノール類があげられる。(ただし、これらのフェノール類にはアミノ基を有するものは好ましくない。アミノ基が共存するとOH基よりもイソシアナート基との反応性が高いのでアミノ基が先に反応し、目的とする化合物を得ることが困難な場合がある。) また式(V)、(VI)の化合物を合成する時に用いることができるジイソシアナートフェニル化合物としてはイソシアナート基を2つ持つフェニルイソシアナートであれば他に特に制限はないが、例えばパラフェニレンジイソシアナート、2,5-ジメチキシベンゼン-1,4-ジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、2,6-トルエンジイソシアナート等があげられる。とくに好ましい例としてトルエンジイソシアナートをあげることができる。トルエンジイソシアナートは2,4-トルエンジイソシアナートが好ましいが、この他に2,4-トルエンジイソシアナートと2,6-トルエンジイソシアナートの混合物が一般に市販されており、安価に入手することが可能であるがこれでもよい。これらのトルエンジイソシアナート異性体混合物は常温で液体である。

物は常温で液体である。
【0080】また式(V)の化合物を合成する時に用いることができる一般式(XIII)のジアミン化合物としては例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジエチルジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノクロロベンゼン、ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリジンベース、ジアニシジン、ビス[4-(m-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-メチル-4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、オルソトリジンスルホン、【0081】2, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-チオジアニリン、2, 2'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジチオジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミノ-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3, 4'-ジアミノフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジメチルジベンジル、【0082】3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、ジアニシジン、3, 3'-ジクロロベンジジン等の芳香族ジアミン類などが挙げられる。

【0083】また式(VI)の化合物を合成するときに用いることができるアニリン誘導体としては、アミノ基をベンゼン環に一つ持つアニリン化合物であれば他に特に制限はないが、例えばアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*p*-アニシジン、*p*-フェネチジン、*N*、*N*-ジメチルアニリン、*N*、*N*-ジエチルアニリン、*N*、*N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*、*N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン、2,4-ジメトキシアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、3,4-ジメトキシアニリン、*p*-アミノアセトアニリド、*p*-アミノ安息香酸、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、2,3-キシリジン、2,4-キシリジン、3,4-キシリジン、2,6-キシリジン、4-アミノベンゾニトリル、アントラニル酸、*p*-クレジジン、2,5-ジクロロアニリン、2,6-ジクロロアニリン、3,4-ジクロロアニリン、3,5-ジクロロアニリン、2,4,5-トリクロロアニリン、 α -ナフチルアミン、アミノアントラセン、*o*-エチルアニリン、*o*-クロロアニリン、*m*-クロロアニリン、*p*-クロロアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*-ブチルアニリン、*p*-アミノ安息香酸メチル、*p*-アミノ安息香酸エチル、*p*-アミノ安息香酸-*n*-プロピル、*p*-アミノ安息香酸-*iso*-*n*-プロピル、*p*-アミノ安息香酸ブチル、*p*-アミノ安息香酸ドデシル、*p*-アミノ安息香酸ベンジル、*o*-アミノベンゾフェノン、*m*-アミノアセトフェノン、*p*-アミノアセトフェノン、*m*-アミノベンズアミド、*o*-アミノベンズアミド、*p*-アミノベンズアミド、*p*-アミノ-*N*-メチルベンズアミド、3-アミノ-4-メチルベンズアミド、3-アミノ-

4-メトキシベンズアミド、3-アミノ-4-クロロベンズアミド、p-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、p-[N-(4-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、p-[N-(4-アミノフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-メチル-3'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、2-メトキシ-5-[N-(2'-クロロフェニル)カルバモイル]アニリン、5-アセチルアミノ-2-メトキシアニリン、4-アセチルアミノアニリン、4-(N-メチル-N-アセチルアミノ)アニリン、2, 5-ジメトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2, 5-ジメトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2-メトキシ-4-(N-ベンゾイルアミノ)-5-メチルアニリン、4-スルファモイルアニリン、3-スルファモイルアニリン、2-(N-エチル-N-フェニルアミノスルホニル)アニリン、4-ジメチルアミノスルホニルアニリン、4-ジエチルアミノスルホニルアニリン、【0085】スルファチアゾール、4-アミノジフェニルスルホン、2-クロロ-5-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-N, N-ジエチルスルファモイルアニリン、2, 5-ジメトキシ-4-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ-5-ベンジルスルホニルアニリン、2-フェノキシスルホニルアニリン、2-(2'-クロロフェノキシ)スルホニルアニリン、3-アニリスルホニル-4-メチルアニリン、o-クロロ-p-ニトロアニリン、o-ニトロ-p-クロロアニリン、2, 6-ジクロロ-4-ニトロアニリン、5-クロロ-2-ニトロアニリン、2-アミノ-4-クロロフェノール、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、2-メチル-4-ニトロアニリン、m-ニトロ-p-トリルイジン、2-アミノ-5-ニトロベンゾニトリル、p-フルオロアニリン、o-フルオロアニリン、3-クロロ-4-フルオロアニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、m-アミノベンゾトリフルオリド、2-アミノ-3-プロモ-5-ニトロベンゾニトリル等が挙げられる。

【0086】また式(VI)を合成するとき用いることができる一般式(XIV)のジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-3-tert. -ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルアミン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド等のジフェノール類があげられる。(ただし、これらのジフェノール類にはアミノ基を有するものは好ましくない。アミノ基が共存するとOH基よりもイソシアナート基との反応性が高いのでアミノ基が先に反応し、目的とする化合物を得ることが困難な場合がある。)

本発明に係わるウレアウレタン化合物を得るには、イソシアナートに該反応剤を有機溶媒中または無溶媒にて混合・反応後、適過にて結晶を取り出せば目的物が得られる。反応剤は目的に応じで単独または複数種類用いてもよい。また溶媒はイソシアナート基および反応剤の官能基との反応を起こさないものであれば何でもよく、例えば、脂肪族系炭化水素、脂環族系炭化水素、芳香族系炭化水素、塩素化脂肪族炭化水素、塩素化芳香族炭化水素、塩素化脂環族炭化水素等が挙げられる。特に、イソシアナートを溶解し、且つ生成物の溶解度の小さいメチルエチルケトン、トルエンなどが好ましい。上記反応操作にて得られる生成物は必ずしも単品とは限らず、置換基の位置の異なる化合物の混合物として得られることもあるがこれでも良い。

【0087】これら式(I)～(VI)のウレアウレタン化合物のうち、好ましいものは式(II)～(IV)の化合物であり、特に好ましいものは式(V)～(VI)の化合物である。本発明に係わるウレアウレタン化合物は、通常常温固体の無色または淡色の化合物である。本発明のウレアウレタン化合物の分子量は5000以下であることが好ましく、さらには2000以下であることが好ましい。

【0088】また感熱記録材料においては融点を持った化合物の方が好ましく、融点は好ましくは40℃から500℃特に好ましくは60℃から300℃の範囲にあることが望ましい。ウレアウレタン化合物中のウレア基およびウレタン基は合わせて20以下であることが好ましく、さらには10以下であることが好ましい。

【0089】ウレア基とウレタン基の比率は、1:3~3:1が好ましく、特に1:2~2:1が好ましい。記録材料の作成に当たっては当該ウレアウレタン化合物の1種類あるいは必要に応じて2種類以上を併用することもできる。本発明の無色または淡色の染料前駆体の一例であるロイコ染料は、既に感圧記録材料や感熱記録材料に用いられる発色剤として公知の化合物であり、特に限定されるものではないが、例えば下記のもが挙げられる。

【0090】(1)トリアリールメタン系化合物3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3-(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド等。

【0091】(2)ジフェニルメタン系化合物4、4-ビス-ジメチルアミノフェニルベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等。

(3)キサンテン系化合物ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3,4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

【0092】(4)チアジン系化合物ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

(5)スピロ系化合物3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフトー(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等である。

【0093】また、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジェチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3, 6-ビス(ジェチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジェチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジメチルアミノフタリド)、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジェチルアミノフタリド)、3-ジェ

チルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジメチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3-ジブチルアミノ-6-ジエチルアミノフルオレン-9-スピロ-3'-(6'-ジエチルアミノフタリド)、3,3-ビス[2-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-(4-メトキシフェニル)エチル]-4,5,6,7,1-テトラクロロフタリド等の近赤外に吸収領域を持つ化合物等である。

【0094】無色または淡色の染料前駆体にたいしウレアウレタン化合物は5~1000重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~500重量%である。ウレアウレタン化合物が5重量%以上で染料前駆体を発色させるには十分であり、発色濃度も高い。また、ウレアウレタン化合物が1000重量%以下で、過剰のウレアウレタンの化合物が残りなく、経済的にも有利であり好ましい。

【0095】本発明の発色剤に、さらにイソシアナート化合物を加えることにより保存性が向上する。本発明の発色剤に加えて用いられるイソシアナート化合物とは、常温固体の無色または淡色の芳香族イソシアナート化合物または複素環イソシアナート化合物を指し、例えば、下記のイソシアナート化合物の1種以上が用いられる。

【0096】2,6-ジクロロフェニルイソシアナート、p-クロロフェニルイソシアナート、1,3-フェニレンジイソシアナート、1,4-フェニレンジイソシアナート、1,3-ジメチルベンゼン-4,6-ジイソシアナート、1,4-ジメチルベンゼン-2,5-ジイソシアナート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアナート、1-メトキシベンゼン-2,5-ジイソシアナート、1-エトキシベンゼン-2,4-ジイソシアナート、2,5-ジメトキシベンゼン-1,4-ジイソシアナート、2,5-ジエトキシベンゼン-1,4-ジイソシアナート、2,5-ジプロピルベンゼン-1,4-ジイソシアナート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアナート、ナフタリン-1,4-ジイソシアナート、ナフタリン-1,5-ジイソシアナート、ナフタリン-2,6-ジイソシアナート、ナフタリン-2,7-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシピフェニル-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ベンゾフェノン-3,3'-ジイソシアナート、ジフェニルジメチルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ペンゾフェノン-3,3'-ジイソシアナート、フルオレン-2,7-ジイソシアナート、アンスラキノン-2,6-ジイソシアナート、9-エチルカルバゾール-3,6-ジイソシアナート、ピレン-3,8-ジイソシアナート、ナフタレン-1,3,7-トリイソシアナート、ピフェニル-2,4,4'-トリイソシアナート、4,4',4''-トリイソシアナート-2,5-ジメトキシトリフェニルアミン、4,4',4''-トリイソシアナートトリフェニルアミン、p-ジメチルアミノフェニルイソシアナート、トリス(4-フェニルイソシアナート)チオフォスフェート等がある。これらのイソシアナートは、必要に応じて、フェノール類、ラクタム類、オキシム類等との付加化合物である、いわゆるブロックイソシアナートのかたちで用いてもよく、ジイソシアナートの2量体、例えば1-メチルベンゼン-2,4-ジイソシアナートの2量体、および3量体であるイソシアヌレートのかたちで用いてもよく、また、各種のポリオール等でアダクト化したポリイソシアナートとして用いることも可能である。また2,4-トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の水アダクトイソシアナート、フェノールアダクトイソシアナート、アミンアダクトイソシアナート等、特願平8-225445号明細書、特願平8-250623号明細書記載のイソシアナート化合物及びイソシアナートアダクト体化合物でもよい。

【0097】無色または淡色の染料前駆体にたいしイソシアナート化合物は5~500重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200重量%である。イソシアナート化合物が5重量%以上で保存性の向上効果が十分であり、発色濃度も高い。また、イソシアナート化合物が500重量%以下で、過剰のイソシアナート化合物が残りなく、経済的にも有利であり好ましい。

【0098】またこれにイミノ化合物を加えることにより一層保存性が向上する。本発明の発色剤に加えることができるイミノ化合物とは、少なくとも1個のイミノ基を有する化合物で、常温固形の無色または淡色の化合物である。目的に応じて2種以上のイミノ化合物を併用することも可能である。以下に具体例を示す。

【0099】3-イミノイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4,5,6,7-テトラフルオロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-5,6-ジクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4,5,7-トリクロロ-6-メトキシイソインドリン-1-オン、3-イミノ-6-ニトロイソインドリン-1-オン、3-イミノイソインドリン-1-スピロジオキソラン、1,1-ジメトキシ-3-イミノイソインドリン、1,1-ジエトキシ-3-イミノ-4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン、1-エトキシ-3-イミノイソインドリン、1,3-ジイミノイソインドリン、1,3-ジイミノ-4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン、1,3-ジイミノ-6-メトキシイソインドリン、1,3-ジイミノ-6-シアノイソインドリン、1,3-ジイミノ-4,7-ジチア-5,5,6,6-テトラヒドロイソインドリン、【0100】7-アミノ-2,3-ジメチル-5-オキシピロロ[3,4b]ピラジン、7-アミノ-2,3-ジフェニル-5-オキシピロロ[3,4b]ピラジン、1-イミノナフタル酸イミド、1-イミノジフェン酸イミド、1-フェニルイミノ-3-イミノイソインドリン、1-(3'-クロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2',5'-ジクロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2',4',5'-トリクロロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2'-シアノ-4'-ニトロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2'-クロロ-5'-シアノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2',5'-ジメトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2',5'-ジエトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2'-メチル-4'-ニトロフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(5'-クロロ-2'-フエエノキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(4'-N,N-ジメチルアミノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(3'-N,N-ジメチルアミノ-4'-メトキシフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2'-メトキシ-5'-N-フェニルカルバモイルフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(2'-クロロ-5'-トリフルオロメチルフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(5',6'-ジクロロベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(6'-メチルベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(4'-フェニルアミノフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(p-フェニルアゾフェニルイミノ)-3-イミノイソインドリン、【0101】1-(ナフチル-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(アンスラキノン-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(5'-クロロアンスラキノン-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(N-エチルカルバゾリル-3'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(ナフチン-1'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(ピリジル-4'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(ベンズイミダゾロン-6'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(1'-メチルベンズイミダゾロン-6'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(7'-クロロベンズイミダゾロン-5'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-4,5,6,7-テトラクロロイソインドリン、【0102】1-(2',4'-ジニトロフェニルヒドラゾン)-3-イミノイソインドリン、1-(インダゾリル-3'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(インダゾリル-3'-イミノ)-3-イミノ-4,5,6,7-テトラフルオロイソインドリン、1-(ベンズイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-4,7-ジチアテトラヒドロイソインドリン、1-(4',5'-ジシアノイミダゾリル-2'-イミノ)-3-イミノ-5,6-ジメチル-4,7-ピラジイソインドリン、1-(シアノベンゾイルメチレン)-3-イミノイソインドリン、1-(シ

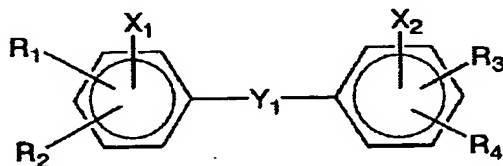
アノカルボンアミドメチレン)ー3ーイミノイソインドリン、1ー(シアノカルボトキシメチレン)ー3ーイミノイソインドリン、1
 ー(シアノカルボエトキシメチレン)ー3ーイミノイソインドリン、【0103】1ー(シアノノールフェニルカルバモイルメチレン)
 ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノノール(3'ーメチルフェニル)ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリ
 ン、1ー[シアノノール(4'ークロロフェニル)ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノノール(3'ーメ
 4'ーメトキシフェニル)ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー(シアノノール(3'ークロロ4'ーメ
 チルフェニル)ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー(シアノノール(3'ークロロフェニルメチレン)ー3ーイミ
 ノイソインドリン、1ー(ジシアノメチレン)ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノノール(1'、2'、4'ートリアゾリル(3')ー
 カルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノチアゾリル(2')ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイ
 ソインドリン、1ー[シアノベンズイミダゾリル(2')ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、【0104】1ー
 [シアノベンゾチアゾリル(2')ーカルバモイルメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノベンズイミダゾリル
 (2')ーメチレン]ー3ーイミノイソインドリン、1ー[シアノベンズイミダゾリル(2')ーメチレン]ー3ーイミノ4、5、6、
 7ーテトラクロロイソインドリン、1ー[(シアノベンズイミダゾリル(2')ーメチレン]ー3ーイミノ5ーメトキシイソイン
 ドリン、1ー[(シアノベンズイミダゾリル(2')ーメチレン]ー3ーイミノ6ークロロイソインドリン、1ー[(1'ーフェニル
 3'ーメチル5ーオキシ)ーピラゾリデン4'ー3ーイミノイソインドリン、1ー[(シアノベンズイミダゾリル(2')ーメ
 チレン]ー3ーイミノ4、7ージチアテトラヒドロイソインドリン、1ー[(シアノベンズイミダゾリル(2')ーメチレン]ー3ー
 イミノ5、6ージメチル4、7ーピラジイソインドリン、1ー[(1'ーメチル3'ーn-ブチル)ーバルビツル酸5']
 ー3ーイミノイソインドリン、【0105】3ーイミノ1ースルホ安息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ4、5、6、7ーテトラクロロ安息
 香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ5、6ージクロロ安息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ4、5、6、7ーテトラクロロ安息
 香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ4、5、6、7ーテトラプロモ安息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ4、5、6、7ーテ
 トラフルオロ安息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ6ーニトロ安息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ6ーメトキシ安
 息香酸イミド、3ーイミノ1ースルホ4、5、7ートリクロロ6ーメチルメルカプト安息香酸イミド、3ーイミノ1ースル
 ホナフトエ酸イミド、3ーイミノ1ースルホ5ープロモナフトエ酸イミド、3ーイミノ2ーメチル4、5、6、7ーテトラクロ
 ロイソインドリン1ーオン等がある。
 【0106】これらの中でも特に、イミノイソインドリン誘導体が好ましく、さらに、1、3ージイミノ4、5、6、7ーテトラクロロ
 イソインドリン、3ーイミノ4、5、6、7ーテトラクロロイソインドリン1ーオン、1、3ージイミノ4、5、6、7ーテトラプロ
 モイソインドリンが好ましい。無色または淡色の染料前駆体にたいしイミノ化合物は5〜500重量%使用することが好ま
 しく、さらに好ましくは20〜200重量%である。イミノ化合物が5重量%以上で保存性の向上効果が発揮される。また、
 イミノ化合物が500重量%以下で、過剰のイミノ化合物が残りにくく、経済的にも有利であり好ましい。
 【0107】さらに本発明の発色剤にアミノ化合物を加えることにより地肌及び印字の保存性が向上する。加えることができ
 るアミノ化合物とは、少なくとも1個の1級あるいは2級あるいは3級のアミノ基を有する無色または淡色の物質である。こ
 れらのアミノ化合物の具体例としては、牛脂またはヤシ油誘導の脂肪族アミン類、セチルアミン、ステアリンアミン、p-
 アミノ安息香酸メチル、p-アミノ安息香酸エチル、p-アミノ安息香酸-n-プロピル、p-アミノ安息香酸iso-プロピ
 ル、p-アミノ安息香酸ブチル、p-アミノ安息香酸デシル、p-アミノ安息香酸ベンジル、o-アミノベンゾフェノン、m-
 アミノアセトフェノン、p-アミノアセトフェノン、m-アミノベンズアミド、o-アミノベンズアミド、p-アミノベンズアミド、p-
 アミノN-メチルベンズアミド、3-アミノ4-メチルベンズアミド、3-アミノ4-メトキシベンズアミド、3-アミノ4-
 クロロベンズアミド、p-(N-フェニルカルバモイル)アニリン、p-(N-(4-クロロフェニル)カルバモイル)アニリン、2-メ
 トキシ5-(N-(2'ーメチル3'ークロロフェニル)カルバモイル)アニリン、2-メトキシ5-(N-(2'ークロロフ
 エニル)カルバモイル)アニリン、5-アセチルアミノ2-メトキシアニリン、4-アセチルアミノアニリン、4-(N-メチル
 N-アセチルアミノ)アニリン、2、5-ジエトキシ4-(N-ベンゾイルアミノ)アニリン、2、5-ジメトキシ4-(N-
 ベンゾイルアミノ)アニリン、2-メトキシ4-(N-ベンゾイルアミノ)5-メチルアニリン、4-スルファモイルアニ
 リン、3-スルファモイルアニリン、2-(N-エチルN-フェニルアミノスルホン)アニリン、4-ジメチルアミノスルホ
 ニルアニリン、4-ジエチルアミノスルホンアニリン、【0108】スルファチアゾール、4-アミノジフェニルスルホン、2-ク
 ロロ5-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ5-N、N-ジエチルスルファモイルアニリン、2、5-ジメ
 トキシ4-N-フェニルスルファモイルアニリン、2-メトキシ5-ベンジルスルホンアニリン、2-フェノキシスルホ
 ニルアニリン、2-(2'ークロロフェノキシ)スルホンアニリン、3-アミノスルホン4-メチルアニリン、ビス[4
 -(m-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-メチル4-
 (p-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、3、3'ージメトキシ4、4'ージアミノビフェニル、3、3'ージメチル4、
 4'ージアミノビフェニル、2、2'ージクロロ4、4'ージアミノ5、5'ージメトキシビフェニル、2、2'、5、5'ーテ
 トラクロロ4、4'ージアミノビフェニル、オルソトリジンスルホン、2、4'ージアミノビフェニル、2、2'ージアミノビフ
 エニル、4、4'ージアミノビフェニル、2、2'ージクロロ4、4'ージアミノビフェニル、3、3'ージクロロ4、4'ージ
 アミノビフェニル、2、2'ージメチル4、4'ージアミノビフェニル、4、4'ーチオジアニリン、2、2'ージチオジア
 ニリン、4、4'ージチオジアニリン、4、4'ージアミノジフェニルエーテル、3、3'ージアミノジフェニルエーテル、3、4'ー
 ジアミノジフェニルエーテル、4、4'ージアミノジフェニルメタン、3、4'ージアミノジフェニルメタン、ビス(3-アミ
 ノクロロフェニル)スルホン、ビス(3、4-ジアミノフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェニル)スルホン、ビス(3-アミ
 ノフェニル)スルホン、3、4'ージアミノジフェニルスルホン、【0109】3、3'ージアミノジフェニルメタン、4、4'ーエチレ
 ニン、4、4'ージアミノ2、2'ージメチルジベンジル、4、4'ージアミノ3、3'ージクロロジフェニルメタン、
 3、3'ージアミノベンゾフェノン、4、4'ージアミノベンゾフェノン、1、4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1、3-ビ
 ス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1、3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、9、9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレ
 ン、2、2-ビス(4-アミノフェノキシ)フルオレン、4、4'ービス(4-アミノフェノキシ)ジフェニル、3、3'、4、4'
 ーテトラアミノジフェニルエーテル、3、3'、4、4'ーテトラアミノジフェニルスルホン、3、3'、4、4'ーテトラアミノベン
 ゾフェノン、4-アミノベンゾニトリル、3-アミノベンゾニトリル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4-フェ
 ニルアニリン、3-フェノキシアニリン、4、4'ージアミノジフェニルメタン、4、4'ーメチレンビス-O-トルイジン、4、4'
 (p-フェニレンジアミノプロピリデン)ービス(2、6-キシリジン)などのアニリン誘導体、【0110】更に、アセトグアナミン、
 2、4-ジアミノ6-[2'ーメチルイミダゾリル(1)]エチルS-トリアジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4
 -アミノピリジン、2、3-ジアミノピリジン、2、5-ジアミノピリジン、2、3、5-トリアミノピリジン等の複素環系の化合
 物、およびテトラキス(1、2、2、6、6-ペンタメチル4-ピペリジル)ー1、2、3、4-ブタンテトラカルボキシラート、テ
 トラキス(2、2、6、6-ペンタメチル4-ピペリジル)ー1、2、3、4-ブタンテトラカルボキシラート、1、2、3、4-ブタン
 テトラカルボン酸・1、2、2、6、6-ペンタメチル4-ピペリジル・β、β、β'、β'ーテトラメチル3、9-(2、4、
 8、10-テトラオキサスピロ[5、5]ウンデカンジエタノール縮合物、1、2、3、4-ブタンテトラカルボン酸・2、2、6、6-
 テトラメチル4-ピペリジノール・β、β、β'、β'ーテトラメチル3、9-(2、4、8、10-テトラオキサスピロ[5、5]
 ウンデカンジエタノール縮合物、【0111】ポリ[6-(1、1、3、3-テトラメチルブチル)アミノ-1、3、5-トリアジン
 2、4-ジイル]、[(2、2、6、6-ペンタメチル4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2、2、6、6-ペンタメチル4-ピ
 ペリジル)イミノ]、N、N'ービス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2、4-ビス[N-ブチルN-(1、2、2、6、6-

ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、コハク酸-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジエニル)エステルなどのヒンダードアミン化合物が上げられる。
【0112】さらに上記アミノ化合物の中でも特に下記式(VII)の如き少なくとも1個のアミノ基を有するアニリン誘導体であることが好ましい。

【0113】

【化39】

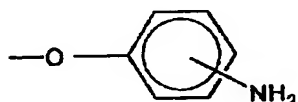
(VII)



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は、各々独立して、水素、ハロゲン、アルキル基、アルコシキ基またはアミノ基を表し、 X_1 および X_2 はアミノ基または式(b)を表し、【0114】

【化40】

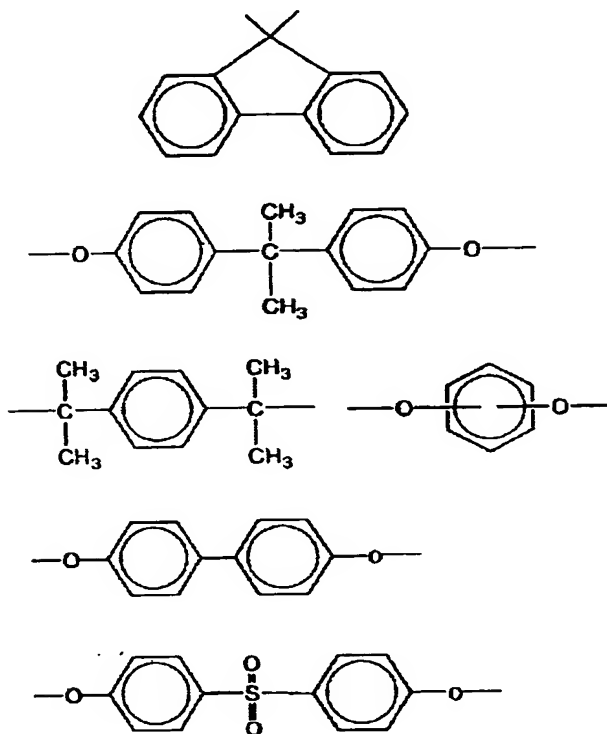
(b)



Y_1 は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-(S)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、式(a)のいずれか、【0115】

【化41】

(a)



または存在しない場合を示す。 n は1または2である。)

アミノ化合物は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用しても良く、耐可塑性における印字保存性を向上させるためには無色または淡色の染料前駆体に対して1~500重量%であることが好ましい。アミノ化合物の含有量が、ウレアウレタン化合物に対して1重量%以上で印字保存性の向上が得らる。また、500重量%以下で使用すれば、性能の向上は十分でコスト的にも有利である。

【0116】本発明の発色剤において、さらに酸性顔色剤を加えることにより感度が向上し鮮明な発色の発色剤が得られる。本発明の発色剤を感熱記録材料として使用する場合は酸性顔色剤としては、一般に使用される電子受容性の物質が用いられ、特にフェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体あるいはその金属化合物、サリチル酸誘導体又はその金属塩、*N*, *N*-ジアリールチオ尿素誘導体、スルホニルウレア誘導体等が好ましい。特に好ましいものはフェノール誘導体であり、具体的には、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、4-イソプロピルオキシフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(2-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、4-イソプロピルフェニル-4'-ヒドロキシフェニルスルホン、ビス(2-メチル-3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ安息香酸(4'-クロロベンジル)、1, 2-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)エチル、1, 5-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)

酸)ペンチル、1, 6-ビス(4'-ヒドロキシ安息香酸)ヘキシル、3-ヒドロキシフタル酸ジメチル、没食子酸ステアリル、没食子酸ラウリルなどを挙げることができる。またサリチル酸誘導体としては4-n-オクチルオキシサリチル酸、4-n-ブチルオキシサリチル酸、4-n-ペンチルオキシサリチル酸、3-n-ドデシルオキシサリチル酸、3-n-オクタノイルオキシサリチル酸、4-n-オクチルオキシカルボニルアミノサリチル酸、4-n-オクタノイルオキシカルボニルアミノサリチル酸等があげられる。またスルホニルウレア誘導体の例としては4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(o-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタン、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(p-トルエンスルホニルアミノカルボニルアミノ)ジフェニルエーテル、N-(p-トルエンスルホニル)-N'-フェニル尿素等のアリールスルホニルアミノウレイド基を一個以上含有する化合物があげられる。

【0117】更に、地肌かぶりや熱応答性等の向上のために、N-ステアリル-N'-(2-ヒドロキシフェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(3-ヒドロキシフェニル)ウレア、N-ステアリル-N'-(4-ヒドロキシフェニル)ウレア、p-ステアロイルアミノフェノール、o-ステアロイルアミノフェノール、p-ラウロイルアミノフェノール、p-ブチルアミノフェノール、m-アセチルアミノフェノール、o-アセチルアミノフェノール、p-アセチルアミノフェノール、o-ブチルアミノカルボニルフェノール、o-ステアリルアミノカルボニルフェノール、p-ステアリルアミノカルボニルフェノール、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-エチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 2, 3-トリス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1, 3-テトラ(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 3, 3-テトラ(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン、1, 1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)ブタン等のフェノール化合物を添加することも可能である。

【0118】無色または淡色の染料前駆体にたいし、上記の酸性顔色剤は5~500重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは20~200重量%である。酸性顔色剤が5重量%以上で染料前駆体の発色が良く、発色濃度も高い。また、酸性顔色剤500重量%以下で、酸性顔色剤が残りなく、経済的にも有利であり好ましい。

【0119】本発明の発色剤を感圧記録材料として使用する場合も、酸性顔色剤を加えることによって画像濃度が向上し鮮明な発色の感圧記録材料が得られるようになる。その酸性顔色剤としては、やはり電子受容性の物質が用いられるが、その例としては、酸性白土、活性白土、アタパルジャイト、ベンナイト、ゼオライト、コロイダルシリカ、ケイ酸マグネシウム、タルク、ケイ酸アルミニウム等の無機化合物、あるいはフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、クロロフェノール、サリチル酸等、またはこれから誘導されるアルデヒド縮合ノボラック樹脂およびそれらの金属塩、3-イソプロピルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ(α-メチルベンジル)サリチル酸、3, 5-ジ-tert-オクチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3, 5-ジ(α, α-ジメチルベンジル)サリチル酸、3-フェニル-5-(α, α-ジメチルベンジル)サリチル酸等のサリチル酸誘導体及びこれらの金属塩等があげられる。

【0120】本発明の発色剤を、塗布などの方法で何らかの支持体上に発色層を形成せしめることにより、記録材料とすることができる。その構成は記録材料の種類によって異なる。本発明の発色剤は、感熱記録材料、感圧記録材料など種々の記録材料として使用することができるが、特に感熱記録材料として好適である。

【0121】記録材料が感熱記録材料である場合は、支持体上に加熱発色する感熱記録層を設ける。具体的には、上記のウレアウレタン化合物、ロイコ染料のごとき無色又は淡色の染料前駆体、後記の熱可融性物質等を分散液の形にして他の必要な成分とともに支持体上に塗工し感熱記録層とする必要がある。分散液の調製は、これらのそれぞれの化合物の1種または複数種を、水溶性高分子、界面活性剤など分散能を持つ化合物を含有する水溶液中でサンドグラインダー等で微粉砕することにより得られる。各分散液の粒子径は、0.1~10μm特に1μm前後とする事が好ましい。特にウレアウレタン化合物を水性溶媒中で湿式粉砕する際には、水性溶媒の液温を50℃以下に維持することが望ましい。また、ウレアウレタン化合物、無色又は淡色の染料前駆体を含有する塗液のpHは5~12であることが好ましい。

【0122】その他、感熱記録層には顔料として、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化珪素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等を含有させることもできる。また、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止などの目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム等の分散剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料等も必要に応じて含有させることができる。

【0123】感熱記録層の形成に用いることができるバインダーとしては、例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸3元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性バインダー、およびスチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体などのラテックス系水不溶性バインダー等が挙げられる。

【0124】感熱記録層の支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、金属箔、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。感熱記録層は単一の層で構成されていても複数で構成されていてもよい。例えば、各発色成分を一層ずつに含有させ、多層構造としてもよい。また、この感熱記録層上に、1層又は複数の層からなる保護層を設けてもよいし、支持体と感熱記録層の間に、1層又は複数の層からなる中間層を設けてもよい。この感熱記録層は、各発色成分あるいはその他の成分を微粉砕して得られる各々の水性分散液とバインダー等を混合し、支持体上に塗布、乾燥することにより得ることができる。塗布量は塗布液が乾燥した状態で1から15g/m²が好ましい。

【0125】本発明の発色剤を感熱記録材料として使用する場合は、その感度を向上させるために、発色剤に熱可融性物質を含有させることができる。熱可融性物質は60℃~180℃の融点を有するものが好ましく、特に80℃~140℃の融点を有するものが好ましい。例えば、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、N-メチロールステアリン酸アミド、β-ナフチルベンジルエーテル、N-ステアリルウレア、N, N'-ジステアリルウレア、β-ナフトエ酸フェニルエステル、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、β-ナフトール(p-メチルベンジル)エーテル、1, 4-ジメチルナフタレン、1-メチル-4-ベンジルオキシナフタレン、N-ステアロイルウレア、p-ベンジルビフェニル、1, 2-ジ(m-メチルフェノキシ)エタン、1-フェノキシ-2-(4-クロロフェノキシ)エタン、1, 4-ブタンジオールフェニルエーテル、ジメチルテレフタレート、メタターフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸(p-クロロベンジル)エステル等が挙げられる。さらに、4, 4'-ジメチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン、ジフェニルスルホン、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン

ン、4, 4'-ジクロロジフェニルジサルファイド、ジフェニルアミン、2-メチル-4-メトキシジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、1-(N-フェニルアミノ)ナフタレン、ベンジル、1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオン等を用いても良い。

【0126】これらのうち、好ましくはジフェニルスルホンが用いられる。前記熱可融性物質は、単独でも、あるいは二種以上を混合して使用してもよく、十分な熱応答性を得るためには、無色または淡色の染料前駆体に対して10~300重量%用いることが好ましく、さらに、20~250重量%用いることがより好ましい。

【0127】記録材料が感圧記録材料である場合は、例えば、米国特許第2505470号公報、同2712507号公報、同2730456号公報、同2730457号公報、同3418250号公報等に開示されているような形態をとることができる。すなわち、染料前駆体を単独、または、混合して、アルキル化ナフタレン、アルキル化ジフェニル、アルキル化ジフェニルメタン、アルキル化ジアリールエタン、塩素化パラフィン等の合成油、また、植物油、動物油、鉱物油等の単独または混合物からなる溶媒に溶解し、これをバインダー中に分散するか、またはマイクロカプセル中に含有させた分散液を支持体上にバインダー等と共に塗布することにより得る上用紙と、ウレアウレタン化合物(およびアミノ化合物あるいは／および顔色剤等)の分散液を塗布した下用紙の塗布面どうしを重ね合わせた感圧記録紙や、さらに片面にウレアウレタン化合物の分散液を塗布し、もう一面に染料前駆体を塗布した中用紙を、上記の上用紙と下用紙の間に挟んだ感圧記録紙、または、支持体の同一面に上記ウレアウレタン化合物(およびアミノ化合物あるいは／および顔色剤)の分散液と上記染料前駆体を含む分散液を混合、あるいは多層に塗布したセルフタイプ、または、染料前駆体、ウレアウレタン化合物(およびアミノ化合物あるいは／および顔色剤等)の何れをもマイクロカプセル化して混合塗布したセルフタイプ等種々の形態が可能である。

【0128】マイクロカプセルの製造方法としては、米国特許第2800457号公報、同2800458号公報に開示されたコアセルベーション法、特公昭38-19574号公報、同42-446号公報、同42-771号公報等に開示された界面重合法、特公昭36-9168号公報、特公昭51-9079号公報等に開示されたin-situ法、英国特許第952807号公報、同96-5074号公報等に開示された融解分散冷却法、米国特許第311140号公報、英国特許第930422号公報等に開示されたスプレードライイング法などが採用できる。

【0129】上記各公報等における染料前駆体と顔色剤に、本発明の発色剤が対応する。感圧記録層の形成にあたっては、ウレアウレタン化合物等の各成分をそれぞれ溶媒に溶解して用いるか、または分散して用いればよい。また、アミノ化合物あるいは／および顔色剤を含めた発色系では、それぞれ単独で用いるか、ウレアウレタン化合物とアミノ化合物を併用し、必要により顔色剤も併用して溶媒に溶解または分散して用いればよい。

【0130】なお、マイクロカプセルの形成において用いる前記の界面重合法では、油性と水溶性の2種類のモノマーを用いて界面で皮膜を形成させる。例えば、油相に多塩基酸クロライド、水相に多価アミンを用いて界面にポリアミドの皮膜を、また、水相に多価ヒドロキシ化合物を用いてポリエステル皮膜を、さらに油相に多価イソシアナートを用いた時、水相に多価アルコール、多価フェノールを用いてポリウレタンの皮膜を、また、水相に多価アミンを用いるとポリウレアの皮膜を形成させる方法が知られている。このようにマイクロカプセル製造に界面重合法を用いると、皮膜形成のために反応性モノマーの一つとして、イソシアナート化合物を使用する場合がある。

【0131】この場合、該イソシアナート化合物はマイクロカプセルの被膜形成に消費されるもので直接発色画像に関与するものではなく、また、他の水溶性モノマーの使用が必須であり、これらの点で本発明で使用するイソシアナート化合物の使用と区別されるものである。マイクロカプセル化をしない化合物の分散液の調製は、それぞれの化合物の1種または複数種を、水溶性高分子、界面活性剤など分散能を持つ化合物を含有する水溶液中で微粉碎することにより得られる。また、ウレアウレタン化合物はアミノ化合物、酸性顔色剤と同時に分散しても良い。

【0132】感圧記録材料に用いる支持体としては、紙が主として用いられるが、紙の他に各種織布、不織布、合成樹脂フィルム、ラミネート紙、合成紙、金属箔、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。バインダーとしては、通常用いられる種々のバインダーを用いることができ、例えば、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミド／アクリル酸エステル共重合体、アクリルアミド／アクリル酸エステル／メタクリル酸3元共重合体、スチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン／無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性バインダー、およびスチレン／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル／ブタジエン共重合体などのラテックス系水溶性バインダー等が挙げられる。

【0133】さらの本発明に係る記録材料においては、ヒンダードフェノール化合物又は紫外線吸収剤を記録層に含んでもよい。例えば1, 1, 3-トリス(3'-シクロヘキシル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、p-オクチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリゾール、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、テトラ(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボエートなどである。

【0134】

【発明の実施の形態】以下実施例によって本発明を更に詳しく説明する。なお、各物性の評価は以下の方法で行った。
 <感熱紙発色感度>大倉電機製印字試験機で、サーマルヘッドは京セラ製KJT-256-8MGF1を用いて印可電圧24Vパルス幅1.5msecでの発色濃度を光学濃度計で測定した。

<耐可塑性>感熱記録シートを塩化ビニルラップあるいは塩化ビニルファイルにはさみ、上から300g/cm²の荷重をかけ、40℃に24時間放置して、放置後に印字部および未印字部(地肌)の濃度を目視評価し、印字濃度の消色の少ないものを印字保存性良好とした。

<耐熱性>感熱記録シートを60℃、25%RHの環境下に24時間放置して印字の退色濃度を目視評価し、退色の少ないものを印字保存性良好とした。

<感圧紙発色濃度>上用紙と下用紙の塗布面を対向するように重ね合わせて加圧し、下用紙上に発色画像を得た。発色画像の濃度を濃度計マクベスRD917を用いて測定した。

<耐溶剤性>発色濃度の評価で得た発色画像部にハンドクリーム(製品名:アトリックス(花王(株)社製))を薄く塗布し常温にて7日間放置後に印字部の濃度を目視評価し、印字濃度の消色の少ないものを印字保存性良好とした。

【0135】

【実施例1】2, 4-トルエンジイソシアナート10.4gに溶媒としてメチルエチルケトン20gを加え、これに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン3.7gをメチルエチルケトン30gで希釈して滴下し、常温で20時間反応させた。反応後、メチルエチルケトン濃縮除去した後トルエンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物8.8gを得た。次にこの化合物4gを取りフェノール15gを加え、さらにジブチルチンジラウレート若干量を加えた後、50℃で4時間反応させた。反応後、トルエンを加え析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物5.2gを得た。

【0136】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉

砕・分散し、分散液を得た。また、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン70gを8重量%ポリビニルアルコール水溶液130gと共にサンドグラインダー(ベッセル容量400ml、アイメックス社製)、回転数2000rpmで3時間粉碎・分散して分散液を得た。

【0137】また、ジフェニルスルホン70gを8重量%ポリビニルアルコール水溶液130gと共にサンドグラインダー(ベッセル容量400ml、アイメックス社製)、回転数2000rpmで3時間粉碎、分散して分散液を得た。また、炭酸カルシウム10gを水30gと混合してスターラーで攪拌分散して、分散液を得た。

【0138】これらの分散液を上記化合物分散液の乾燥固形分20重量部、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン分散液の乾燥固形分10重量部、ジフェニルスルホン分散液の乾燥固形分25重量部、炭酸カルシウム分散液の乾燥固形分40重量部、さらに固形分濃度16重量%のステアリン酸亜鉛分散液の乾燥固形分20重量部、さらに15重量%ポリビニルアルコールの乾燥固形分15重量部の割合(乾体基準)で攪拌混合して塗液を得た。

【0139】この塗液を50g/m²の秤量をもつ原紙上にバコーターのロッド番号10番で塗布し、乾燥後スーパーカレンダーで処理して感熱記録材料を得た。感度の評価結果は光学濃度1.3と良好であった。地肌の熱による変色の度合い(耐熱性)の評価結果は変色が少なく良好であった。塩化ビニルラップによる地肌被り性の評価結果は変色が少なく良好であった。まとめて表1に示す。

【0140】

【実施例2】2, 4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物1.5gを取り溶媒としてトルエンを加えこれに2-メトキシ-5-N, N-ジエチルスルファモイルアニリン1.44gを加え50℃で16時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.3gを得た。

【0141】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0142】

【実施例3】2, 4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物2gを取り溶媒としてメチルエチルケトンを加えこれに3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン0.9gを加え50℃で22時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.5gを得た。

【0143】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0144】

【実施例4】2, 4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにアニリン4.28gをトルエン40gで希釈して滴下し、5℃で1時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物12.2gを得た。次にこの化合物4gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに40g加え、これにフェノール4.23gをメチルエチルケトン10gで希釈して加え90℃で3時間反応した後、5℃で6日間冷却後析出した結晶を濾過により回収し、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.58gを得た。

【0145】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0146】

【実施例5】2, 4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。

【0147】次にこの化合物5.4gを取り溶媒としてトルエンを加えこれに水0.9gを加え、さらにジブチルチンジラウレート若干量を加え常温で10時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.1gを得た。次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。

【0148】続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0149】

【実施例6】2, 4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにアニリン4.28gをトルエン40gで希釈して滴下し、5℃で1時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物12.2gを得た。次にこの化合物3gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに60g加えさらにジブチルチンジラウレート若干量を加えたのち、これに4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン(ビスフェノールS)1.4gをメチルエチルケトン10gで希釈して90℃で滴下し16時間反応した。反応後結晶を濾過により回収し、メチルエチルケトンで洗浄後一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.1gを得た。

【0150】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0151】

【実施例7】2, 4-トルエンジイソシアナート88.2gに溶媒としてメチルエチルケトン124gとジメチルホルムアミド15gを加え、これに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン6.3gをメチルエチルケトン25gとジメチルホルムアミド3gで希釈して滴下し、25℃で8時間反応させた。反応後、メチルエチルケトンに濃縮除去した後トルエンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、トルエンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物10.0gを得た。次にこの化合物8.4gを取りフェノール33gとメチルエチルケトン180gを加え、さらにトリエチルアミン8.5mgを加えた後、25℃で7時間反応させた。反応後、トルエンを加え析出した結晶を濾過により回収後、トルエンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物10.0gを得た。

【0152】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0153】

【実施例8】2, 4-トルエンジイソシアナート19.5gに溶媒としてトルエン155gを加え、これに2, 2-ビス(4-ヒドロキ

シフェニル)プロパン3. 2gを加え、80℃で12時間反応させた。反応後、反応液を-20℃に冷却し析出した白色の固体を濾過により回収後、クロロベンゼンに溶解し、ヘキサンを加え析出した結晶を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物8. 0gを得た。次にこの化合物4gを取り溶媒としてトルエン50gを加え、これにアニリン4gを加え、25℃で24時間反応させた。反応後、析出した結晶を濾過により回収後、トルエンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物5. 0gを得た。

【0154】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0155】

【実施例9】2. 4-トルエンジイソシアナート27. 8gに溶媒としてトルエン111gを加え、これにトルエン37gに溶解したアニリン7. 4gを滴下して加え、10℃で8時間反応させた。反応後、析出した白色の固体を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物20. 0gを得た。次にこの化合物6. 6gを取り溶媒としてジメチルホルムアミド20gを加え、これに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン2. 7gを加え、15℃で5時間反応させた。反応後、反応液にアセトン8gを加え、さらに水160gを加えて析出した結晶を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物9. 3gを得た。

【0156】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0157】

【実施例10】2. 4-トルエンジイソシアナート27. 8gに溶媒としてトルエン111gを加え、これにトルエン37gに溶解したアニリン7. 4gを滴下して加え、10℃で8時間反応させた。反応後、析出した白色の固体を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物20. 0gを得た。次にこの化合物2. 8gを取り溶媒としてトルエン65gを加え、これに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1. 14gとジブチルチンジラウレート2. 7mgを加え、60℃で7時間反応させた。反応後、反応液を濃縮した後、アセトンを加え、さらに水160gを加えて析出した結晶を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物3. 5gを得た。

【0158】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0159】

【実施例11】2. 4-トルエンジイソシアナート27. 8gに溶媒としてトルエン111gを加え、これにトルエン37gに溶解したアニリン7. 4gを滴下して加え、10℃で8時間反応させた。反応後、析出した白色の固体を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物20. 0gを得た。次にこの化合物4. 7gを取り溶媒としてメチルエチルケトン30gを加え、これに2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1. 0gとジブチルチンジラウレート4. 7mgを加え、75℃で4時間反応させた。反応後、反応液を濃縮した後、アセトンを加え、さらに水160gを加えて析出した結晶を濾過により回収後、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物3. 0gを得た。

【0160】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0161】

【実施例12】2. 4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3. 24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6. 9gを得た。次にこの化合物2. 7gを取り溶媒としてジメチルホルムアミドを30g加え、これに4, 4'-ジアミノベンズアニリド1. 2gを加え、さらにジブチルチンジラウレートを3mg加えて25℃で24時間反応した。反応液にメタノールを投入し析出した結晶を濾過により回収後洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2. 3gを得た。

【0162】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0163】

【実施例13】2. 4-トルエンジイソシアナート10. 4gに溶媒としてメチルエチルケトン20gを加え、これに3, 3'-ジアミノフェニルスルホン3. 7gをメチルエチルケトン30gで希釈して滴下し、15℃で3時間反応させた。析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6. 3gを得た。次にこの化合物3. 0gを取りフェノール15gを加え、さらにジブチルチンジラウレートを3mgを加えた後、50℃で3時間反応させた。反応後、反応液にヘキサンを加え析出した結晶を濾過により回収後洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物3. 3gを得た。

【0164】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0165】

【実施例14】2. 4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにアニリン4. 28gをトルエン40gで希釈して滴下し、5℃で1時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物12. 2gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンを40g加え、さらにジブチルチンジラウレートを5mg加えた。これにp-メトキシフェノール2. 58gをメチルエチルケトン10gで希釈して加え90℃で6時間反応した後、反応液をヘキサンに投入し、析出した結晶を濾過により回収し、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物3. 7gを得た。

【0166】次にこの化合物2gを取り、2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0167】

【実施例15】2. 4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにアニリン4. 28gをトルエン40gで希釈して滴下し、5℃で1時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物12. 2gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンを40g加え、さらにジブチルチンジラウレートを5mg加えた。これにp-クレゾール2. 22gをメチルエチルケトン10gで希釈して加え90℃で6時間反応した後、反応液をヘキサンに投入し、析出した結晶を濾過により回収し、一晚真空乾燥して白色結晶の化合物3. 7gを得た。

【0168】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0169】

【実施例16】2,4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにアニリン4.28gをトルエン40gで希釈して滴下し、5°Cで1時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物12.2gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに40g加え、さらにジブチルチンラウレート5mg加えた。これにp-クロロフェノール2.64gをメチルエチルケトン10gで希釈して加え90°Cで5時間反応した後、反応液をヘキサンに投入し、析出した結晶を濾過により回収し、一晩真空乾燥して白色結晶の化合物1.1gを得た。

【0170】次にこの化合物1gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液4gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0171】

【実施例17】2,4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにp-メトキシアニリン5.66gをトルエン40gで希釈して滴下し、10°Cで1時間反応させた。反応後析出した白紫色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白紫色結晶の化合物13.4gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに65g加え、さらにジブチルチンラウレート5mg加えた。これにフェノール2.37gをメチルエチルケトン15gで希釈して加え90°Cで4時間反応した後、反応液を濃縮し、5°Cで1日間冷却後析出した結晶を濾過により回収し、一晩真空乾燥して白紫色結晶の化合物2.50gを得た。

【0172】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0173】

【実施例18】2,4-トルエンジイソシアナート40gに溶媒としてトルエン100gを加え、これにp-アミノアセトフェノン6.21gをトルエン30gとメチルエチルケトン30gで希釈して滴下し、25°Cで20時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物13.0gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに65g加え、さらにジブチルチンラウレート5mg加えた。これにフェノール2.28gをメチルエチルケトン15gで希釈して加え90°Cで4時間反応した後、反応液を濃縮し、5°Cで1日間冷却後析出した結晶を濾過により回収し、一晩真空乾燥して白色結晶の化合物1.0gを得た。

【0174】次にこの化合物1gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液4gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0175】

【実施例19】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100°Cで1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物5.0gを取り溶媒としてトルエン100gを加えこれにアニリン3.50gを加え25°Cで3時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物5.5gを得た。

【0176】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0177】

【実施例20】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100°Cで1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物5.0gを取り溶媒としてトルエン100gを加えこれにp-トルイジン3.00gを加え25°Cで3時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物5.5gを得た。

【0178】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0179】

【実施例21】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100°Cで1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物5.0gを取り溶媒としてトルエン100gを加えこれにp-クロロアニリン3.58gを加え25°Cで6時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晩真空乾燥して白紫色結晶の化合物7.0gを得た。次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。

【0180】続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0181】

【実施例22】ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート10gに溶媒としてメチルエチルケトン120gを加え、これにアニリン3.72gをメチルエチルケトン15gで希釈して滴下し、25°Cで3時間反応させた。反応後析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物11.8gを得た。次にこの化合物5gを取り溶媒としてメチルエチルケトンに80g加え、これにフェノール2.06gをメチルエチルケトン15gで希釈して加え70°Cで8時間反応した後、反応液を濃縮・冷却し、析出した結晶を濾過により回収し、一晩真空乾燥して白色結晶の化合物2.7gを得た。

【0182】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0183】

【実施例23】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100°Cで1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物2.0gを取り溶媒としてト

ルエン30gを加え、これにパラフェニレンジアミン0.41gを加え50℃で10時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.3gを得た。

【0184】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0185】

【実施例24】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物2.0gを取り溶媒としてトルエン30gを加え、これにo-ジアニシジン0.90gを加え50℃で6時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.6gを得た。

【0186】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0187】

【実施例25】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物2.0gを取り溶媒としてトルエン30gを加え、これに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル0.75gを加え50℃で16時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.4gを得た。

【0188】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0189】

【実施例26】2,4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3.24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物6.9gを得た。次にこの化合物2.0gを取り溶媒としてトルエン30gを加え、これに4,4'-ジアミノジフェニルメタン0.74gをメチルエチルケトン10gと共に加え、50℃で10時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晚真空乾燥して白色結晶の化合物2.1gを得た。

【0190】次にこの化合物2gを取り、2.5重量%ポリビニルアルコール水溶液8gと共にペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。続いて、実施例1で得られた化合物の分散液の代わりに上記化合物の分散液を用いた以外は実施例1と同様にして感熱記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0191】

【比較例1】実施例1で合成したウレアウレタン化合物の代わりに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表1に示す。

【0192】

【比較例2】実施例1で合成したウレアウレタン化合物の代わりに4,4'-ジフェニルウレアを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録シートを作成し、評価を行った。結果をまとめて表2に示す。

【0193】

【表1】

	感熱紙感度	耐可塑剤性 (印字保存性)
実施例1	1.3	◎
実施例2	1.0	○
実施例3	1.3	◎
実施例7	1.3	◎
実施例8	1.3	○～◎
実施例9	1.3	○～◎
実施例10	1.3	○～◎
実施例11	1.3	○～◎
実施例12	1.0	○
実施例13	1.3	○
比較例1	1.3	×

1. 耐可塑剤性 (印字保存性)

◎～退色がほとんど無い。

○～色調に若干の変化があるが、かすれなどは無い。

△～明らかに退色が生じている。

×～色が消滅している。

2. 感度は、光学濃度 (OD値) の高いものほど良好。

【0194】
【表2】

	感熱紙感度	耐熱性 (印字保存性)
実施例4	1. 3	◎
実施例5	1. 2	◎
実施例6	1. 0	○
実施例14	1. 2	◎
実施例15	1. 2	◎
実施例16	1. 3	◎
実施例17	1. 2	○
実施例18	1. 2	◎
実施例19	1. 3	◎
実施例20	1. 1	○
実施例21	1. 1	○
実施例22	1. 0	○
実施例23	1. 0	○
実施例24	1. 0	○
実施例25	1. 1	◎
実施例26	1. 1	◎
比較例2	0. 6	×

1. 耐熱性（印字保存性）

- ◎～退色がほとんど無い。
○～色調に若干の変化があるが、かすれなどは無い。
△～明らかに退色が生じている。
×～色が消滅している。

2. 感度は、光学濃度（OD値）の高いものほど良好。

【0195】

【実施例27】■上用紙の作成スチレンー無水マレイン酸共重合体を少量の水酸化ナトリウムと共に溶解したpH4. 0の5%水溶液100重量部中に3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン2. 5重量部を溶解した日石ハイゾールN-296（商品名、日本石油化学製オイル）80重量部を乳化した。一方、メラミン10重量部、37%ホルマリン水溶液25重量部、水65重量部を水酸化ナトリウムでpH9. 0とし、60℃に加熱したところ、15分で透明になり、メラミンーホルマリン初期縮合物が得られた。この初期縮合物を前記乳化液に加え、60℃に保ちながら4時間攪拌を続けた後室温まで冷却した。得られたマイクロカプセル分散液の固形分は45%であった。

【0196】このようにして得られたマイクロカプセル分散液を紙に塗布乾燥することにより上用紙を得た。

■下用紙の作成2, 4-トルエンジイソシアナート30gに溶媒としてトルエン30gを加え、これにフェノール3. 24gを加えて100℃で1時間30分反応させた。反応後トルエンを濃縮除去した後ヘキサンを加え、析出した白色の固体を濾過により回収後、ヘキサンで洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物6. 9gを得た。次にこの化合物2gを取り溶媒としてメチルエチルケトンを加えこれに4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン0. 9gを加え50℃で22時間反応し析出した結晶を濾過により回収後ヘキサンにて洗浄し一晩真空乾燥して白色結晶の化合物2. 3gを得た。

【0197】次にこの化合物15gを取り、2重量%ポリビニルアルコール水溶液45gと共に常温にてペイントシェーカーで45分間粉碎・分散し、分散液を得た。また、炭酸カルシウム60gを水90gと混合してスターラーで攪拌分散して、分散液を得た。塗液は、上記化合物分散液40重量部、炭酸カルシウム分散液125重量部、さらに10重量%ポリビニルアルコール水溶液120重量部を混合、攪拌して調整して得た。

【0198】この塗液を40g/m²の秤量をもつ原紙上にバコーターのロッド番号10番で塗布し、下用紙を得た。発色濃度の評価結果は光学濃度0. 7と良好であった。ハンドクリームによる耐溶剤性の評価結果は印字部の判読は可能であり良好であった。結果をまとめて表3に示す。

【0199】

【比較例3】実施例5に使用したウレアウレタン化合物の代わりに顔色剤である活性白土を用いた以外は、実施例8と同

様にして感圧記録材料を作成し、評価を行った。結果をまとめて表3に示す。

【0200】

【表3】

	感圧紙濃度	耐溶剤性 (ハンドクリーム)
実施例 27	1. 3	◎
比較例 3	0. 9	×

1. 発色濃度は、光学濃度（OD値）の高いものほど良好。
2. 耐溶剤性（ハンドクリーム）
 - ◎～退色がほとんど無い。
 - ～色調に若干の変化があるが、かすれなどは無い。
 - △～明らかに退色が生じている。
 - ×～色が消滅している。

【0201】

【発明の効果】特定のウレアウレタン化合物を用いることで、画像保存性および発色感度に優れた発色剤及び記録材料を安価に提供できる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.